

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, Номер 12, 2022

## Синтез и свойства неорганических соединений

- О химической стабильности  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  в щелочных средах  
*Т. О. Козлова, Д. Н. Васильева, Д. А. Козлов, М. А. Теплоногова,  
К. В. Биричевская, А. Е. Баранчиков, А. В. Гавриков, В. К. Иванов* 1687
- Превращения в гелях на основе алкоксидов кремния и алюминия при синтезе сиалонов по данным ИК-спектроскопии  
*С. Н. Ивичева, Н. А. Овсянников, А. С. Лысенков, Ю. Ф. Каргин* 1695
- Образование тетрахлорида платины из гексахлороплатинатов(IV)  
*Д. Б. Васильченко, В. Ю. Комаров, С. В. Ткачев, П. Е. Плюсин, Е. Ю. Филатов* 1707
- Синтез и исследование производных аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  с первичными аминами  
*Е. Ю. Матвеев, В. Я. Левицкая, С. С. Новиков, А. И. Ничуговский,  
И. Е. Соколов, С. В. Лукашевич, А. С. Кубасов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов* 1717
- Синтез наноразмерного  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и его применение для формирования миниатюрных планарных структур с помощью микроплоттерной печати  
*Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Я. Р. Топалова,  
Ф. Ю. Горобцов, Е. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов* 1728
- Низкотемпературная инактивация ферментоподобной активности золь нанокристаллического  $\text{CeO}_2$   
*А. Д. Филиппова, М. М. Созарукова, А. Е. Баранчиков,  
А. А. Егорова, К. А. Чередниченко, В. К. Иванов* 1737
- Синтез диоксида ванадия из смеси ацетилацетоната ванадила и кислорода: моделирование и эксперимент  
*В. А. Шестаков, Л. В. Яковкина, В. Н. Кичай* 1746

## Координационные соединения

- Комплексообразующие и ионоселективные свойства некоторых фосфорилподандов по отношению к катиону кадмия  
*И. С. Иванова, Г. С. Цебрикова, А. Б. Илюхин, Е. Н. Пятова,  
В. П. Соловьев, В. Е. Баулин, А. Ю. Цивадзе* 1753
- Иодидные комплексы висмута(III) с 1-этил-3-метилпиридинием: строение, термическая стабильность и оптические свойства  
*А. Н. Усольцев, И. А. Шенцева, В. Р. Шаяпов, П. Е. Плюсин,  
И. В. Корольков, П. А. Абрамов, М. Н. Соколов, С. А. Адонин* 1765
- Синтез и строение мезитиленсульфонатов тетрафенилфосфора, -сурьмы и -висмута  $\text{Ph}_4\text{EOSO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}$  (E = P, Sb, Bi)  
*В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, В. С. Сенчуринов, В. В. Красносельская* 1773
- Кинетика образования, строение и спектральные свойства комплексов оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этокси)молибдена(V) с 4-пиколином и N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином  
*Е. В. Моторина, И. А. Климова, Н. Г. Бичан, Т. Н. Ломова* 1779

## Теоретическая неорганическая химия

- Спинзависящие взаимодействия кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_n$  с молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$   
*К. В. Божженко, А. Н. Утенышев, Л. Г. Гуцев, С. М. Алдошин, Г. Л. Гуцев* 1789
- Квантово-химическое моделирование двустенных нанотрубок на основе халькогенидов галлия и индия  
*А. В. Бандура, Д. Д. Куруч, С. И. Лукьянов, Р. А. Эварестов* 1795

## Физико-химический анализ неорганических систем

Фазовая диаграмма системы никель—платина <i>П. П. Федоров, А. А. Попов, Ю. В. Шубин, Е. В. Чернова</i>	1805
Фазовые равновесия в системах нитрат или хлорид щелочноземельного металла—формиат натрия—вода <i>А. М. Елохов, О. С. Кудряшова, Л. М. Лукманова, А. А. Овсянникова</i>	1810
Древо фаз и исследование стабильных треугольника $\text{NaBr}-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$ и тетраэдра $\text{NaBr}-\text{BaBr}_2-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$ системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ <i>М. А. Сухаренко, И. К. Гаркушин, В. Т. Осипов, А. В. Радченко</i>	1818
Влияние условий проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на фазовый состав и структуру материалов на основе Ti—В <i>П. М. Бажин, А. С. Константинов, А. П. Чижиков, М. С. Антипов, Е. В. Костицына, А. М. Столин</i>	1829

---

## Физикохимия растворов

Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амидами дигликолевой кислоты из азотнокислых растворов <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, В. А. Хвостиков, К. В. Царькова, Е. В. Шарова, О. И. Артюшин, Н. А. Бондаренко</i>	1834
--	------

---

## Неорганические материалы и наноматериалы

Влияние добавки 2 об. % графена на теплообмен керамического материала в недорасширенных струях диссоциированного воздуха <i>Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, А. Ф. Колесников, А. В. Чаплыгин, В. И. Сахаров, А. С. Лысенков, И. А. Нагорнов, Н. Т. Кузнецов</i>	1839
Синтез биологически активных наночастиц Cu/Ag типа ядро—оболочка и исследование их физико-химических свойств <i>С. Ш. Рашидова, Н. Р. Вохидова, О. В. Алексеева, В. Д. Шibaева, А. В. Евдокимова, А. В. Агафонов</i>	1851
Получение и свойства графитовых нанокompозитов методом низкотемпературной каталитической графитизации целлюлозы <i>А. Н. Прусов, С. М. Прусова, М. В. Радугин, А. В. Базанов</i>	1858
Испарение и термодинамические свойства керамики на основе системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при высоких температурах <i>В. Л. Столярова, С. И. Лопатин, А. А. Селютин, В. А. Ворожцов, С. М. Шугуров</i>	1866
Структура и физико-химические свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ ) <i>А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева</i>	1874
Композиты на основе оксидов молибдена <i>З. А. Фаттахова, Г. С. Захарова</i>	1881
Влияние условий AACVD-синтеза тонких наноструктурированных пленок ZnO на их микроструктурные, оптические и газочувствительные характеристики <i>А. С. Мокрушин, Ю. М. Горбань, И. А. Нагорнов, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов</i>	1891

---

---

---

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

---

УДК 546.655.4'185

**О ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$   
В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ****© 2022 г. Т. О. Козлова<sup>а, \*</sup>, Д. Н. Васильева<sup>а, b</sup>, Д. А. Козлов<sup>а</sup>, М. А. Теплоногова<sup>а, c</sup>,  
К. В. Биричевская<sup>а</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>а</sup>, А. В. Гавриков<sup>а</sup>, В. К. Иванов<sup>а</sup>**<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия<sup>b</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,  
ул. Мясницкая, 20, Москва, 109028 Россия<sup>c</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: taisia.shekunova@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 04.07.2022 г.

Проанализировано взаимодействие ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  с водным раствором гидроксида натрия. Показано, что в ходе выдержки соединения  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  в сильнощелочном растворе при комнатной температуре в течение 3 сут происходит полное разрушение его структуры с образованием рентгеноаморфной фазы с примесью монацита ( $\text{CePO}_4$ ). По данным ИК-спектроскопии, в результате взаимодействия  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  и NaOH в течение первых суток происходит депротонирование гидрофосфатной группы и образование связей Ce–O–Ce. В щелочной среде фаза  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  не проявляет катионообменных свойств по отношению к ионам натрия. Термическая обработка продуктов щелочного гидролиза ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) позволила получить композиционный материал, состоящий из хорошо закристаллизованных частиц  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CePO}_4$ , при этом в зависимости от условий синтеза содержание  $\text{CeO}_2$  в полученном материале может варьироваться от 55 до 92 мол. %.

**Ключевые слова:** фосфаты, РЗЭ, церий, гидроксид натрия**DOI:** 10.31857/S0044457X22600955**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время класс кристаллических ортофосфатов церия(IV) с достоверно установленной структурой насчитывает 13 соединений [1] и включает в себя гидроортофосфаты [2, 3], двойные [4–9] и смешанные соли [10]. Вследствие того, что этот класс соединений плохо исследован, область их применения пока ограничена. Известны единичные работы, посвященные перспективам использования ортофосфатов церия(IV) в качестве катализаторов [11] или компонентов солнцезащитной косметики [12, 13], однако в первую очередь данные соединения рассматривают в качестве основы для создания ионообменных материалов или сорбентов. В частности, в [14] установлена способность фазы  $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  к ионному обмену и показано, что его селективность уменьшается в ряду катионов  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ = \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ . Авторы [15] продемонстрировали эффективность использования  $\text{K}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$  для извлечения катионов стронция из водных растворов в широ-

ком диапазоне pH, при этом максимальная степень извлечения наблюдалась при pH 14. Согласно [16], степень извлечения радионуклидов Sr(II), Am(III), Th(IV), Np(V) и U(VI) из водных растворов ортофосфатом-гидроортофосфатом церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  является pH-зависимой, при этом наибольшая степень извлечения (>95%) в диапазоне pH 2–11 наблюдается для Th(IV).

Наличие ионообменных и сорбционных свойств, а также близость ионных радиусов церия(IV) и актинидов [17] обуславливают перспективу применения ортофосфатов церия(IV) в качестве материалов, предназначенных для иммобилизации радиоактивных отходов [18, 19]. Важным параметром, определяющим пригодность той или иной матрицы для изолирования радиоактивных отходов, является ее химическая устойчивость к воздействию различных водных растворов [20]. Подобные исследования проводили в широком диапазоне pH для ряда матриц: фосфатов то-

рия(IV) и ортофосфатов церия(III) – рабдофана ( $\text{Ce}^{\text{III}}\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) и монацита ( $\text{Ce}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ) [21–28]. В то же время сведения об устойчивости ортофосфатов церия(IV), имеющих высокую сорбционную емкость по отношению к радионуклидам, при их контакте с водными растворами с различной кислотностью практически отсутствуют. По нашим данным, в литературе имеются сведения лишь о стабильности  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  в растворе  $\text{HClO}_4$  при pH 1.3, при этом растворимость данного соединения не превышает 1 мг/л [16].

Цель настоящей работы – анализ стабильности фазы ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  при взаимодействии с водным раствором щелочи и исследование продуктов такого взаимодействия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.), гидроксид натрия (ос. ч.),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%-ный водный раствор, ч. д. а.), водный раствор аммиака (~25%, ч. д. а.), изопропанол (ос. ч.), дистиллированную воду.

Синтез  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  осуществляли в соответствии с ранее опубликованной методикой [29]. На первом этапе осаждением из раствора нитрата церия(III) водным раствором аммиака получали диоксид церия [30]. Далее навеску  $\text{CeO}_2$  (0.1 г) растворяли в 5 мл ортофосфорной кислоты при 80°C и постоянном перемешивании. К полученному раствору добавляли 35 мл дистиллированной воды и наблюдали формирование геля. Расчетное мольное соотношение  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  в полученной смеси составляло 1 : 27. Полученный церийфосфатный гель подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение 24 ч (степень заполнения автоклава ~40%). Осадок многократно промывали дистиллированной водой, затем сушили при 60°C в течение 24 ч на воздухе.

К навескам (по 0.03 г каждая) ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  добавляли по 20 мл 1 М раствора NaOH и оставляли в закрытых емкостях при перемешивании на 3, 24, 72 или 96 ч. Каждый из полученных образцов промывали многократной декантацией относительно дистиллированной воды и высушивали при 60°C в течение 24 ч на воздухе.

Термическую обработку твердофазных продуктов взаимодействия  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  и NaOH проводили в муфельной печи СНОЛ 10/11 путем линейного нагрева (5 град/мин) до 1000°C и выдержки в течение 2 ч на воздухе.

Данные порошковой рентгеновской дифракции получали на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$  в диа-

пазоне углов  $2\theta$  5°–80° с шагом 0.02°  $2\theta$  и временем накопления сигнала не менее 0.2 с на точку. Полнопрофильный анализ дифрактограмм с количественным определением соотношения кристаллических фаз проводили с использованием метода Ритвельда, реализованного в программном пакете MAUD [31].

Морфологию и химический состав образцов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного микронзондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX, в диапазоне ускоряющих напряжений 1–20 кВ.

Инфракрасные спектры пропускания образцов регистрировали на спектрометре Bruker AL-PHA в диапазоне частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма исходного соединения характеризуется набором рефлексов, соответствующих однофазному  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  (PDF2 01-075-5561) (рис. 1, кривая *a*) [2]. Дифрактограмма продукта взаимодействия  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  с 1 М водным раствором NaOH в течение 3 ч практически совпадает с дифрактограммой исходного соединения (рис. 1, кривая *b*). Выдерживание ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) в 1 М растворе NaOH в течение более продолжительного времени приводит к существенному изменению картины рентгеновской дифракции (рис. 1, *b–d*). Так, на дифрактограмме образца, выдержанного в течение 24 ч, наблюдается аморфное гало в диапазонах углов 25°–35° и 45°–50° (рис. 1, *b*). На дифрактограммах образцов, выдержанных в течение 72 и 96 ч, рефлексы, характерные для исходного ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV), полностью отсутствуют, при этом помимо гало аморфной фазы регистрируются рефлексы (рис. 1, *c–d*), отвечающие структуре монацита  $\text{CePO}_4$  (PDF2 00-032-199).

Формирование монацита ( $\text{CePO}_4$ ), содержащего церий в трехвалентном состоянии, при взаимодействии  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  с щелочью в отсутствие восстановителей является достаточно необычным экспериментальным фактом, учитывая имеющиеся данные о равновесии ионных форм церия в водных растворах [32, 33]. По видимому, образование  $\text{CePO}_4$  связано с протеканием окислительно-восстановительной реакции с участием  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , движущей силой которой является крайне высокая термодинамическая устойчивость монацита. Отметим, что на возможность частичного восстановления  $\text{Ce}^{4+}$  при синтезе  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  указывали авторы [34]. Формирование соединений трехвалентного

церия наблюдалось также при термическом разложении ряда ортофосфатов церия(IV) [35–37].

С химической точки зрения и с учетом имеющихся литературных данных о способности гидроортофосфатов церия(IV) к катионному обмену можно предположить, что в ходе взаимодействия фазы  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  с раствором NaOH на первых этапах может происходить обмен протонов в ее структуре на катионы натрия. В то же время, по данным локального рентгеноспектрального микроанализа, присутствие натрия в полученных образцах не было зафиксировано. Таким образом, можно сделать вывод о том, что близкие по химическому составу фазы  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  и  $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  характеризуются существенно различающейся способностью к ионному обмену. Выраженные катионообменные свойства  $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  [14] обусловлены наличием в его каркасной структуре свободных катионов гидроксония, в то время как протоны в структуре  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  связаны с ортофосфатной группой и, по-видимому, обладают намного меньшей подвижностью.

Наиболее вероятно, что в ходе взаимодействия ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) с щелочью происходит нейтрализация протонов гидроортофосфатной группы гидроксид-анионами и образование неустойчивого среднего ортофосфата церия(IV). Отметим, что до настоящего времени нет достоверных данных о существовании стабильных средних ортофосфатов четырехвалентного церия [38].

Формирование безводного ортофосфата церия(III) в водной среде при комнатной температуре представляет собой интересный факт, поскольку синтез  $\text{CePO}_4$  со структурой монацита традиционно проводят либо в условиях, исключая присутствие воды, либо в гидротермальных средах при высоких температурах [39–41].

Данные ИК-спектроскопии образцов, полученных при взаимодействии  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  с раствором щелочи, согласуются с приведенными выше данными рентгенофазового анализа. ИК-спектр исходного соединения (рис. 2, кривая *a*) полностью совпадает с указанным в литературе [6, 34, 42] и характеризуется наличием двух основных полос поглощения в интервалах 1100–900 и 650–440  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к валентным и деформационным колебаниям ортофосфат-аниона соответственно [39, 43]. Кроме того, при 1220  $\text{см}^{-1}$  присутствует полоса поглощения, относящаяся к колебаниям фрагмента P–O–H [44–46], которая отсутствует в ИК-спектрах продуктов взаимодействия  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  с 1 М NaOH в течение 24 ч и более, что указывает на удаление протона из состава гидроортофосфатной группы. С увеличением продолжительности взаимодей-

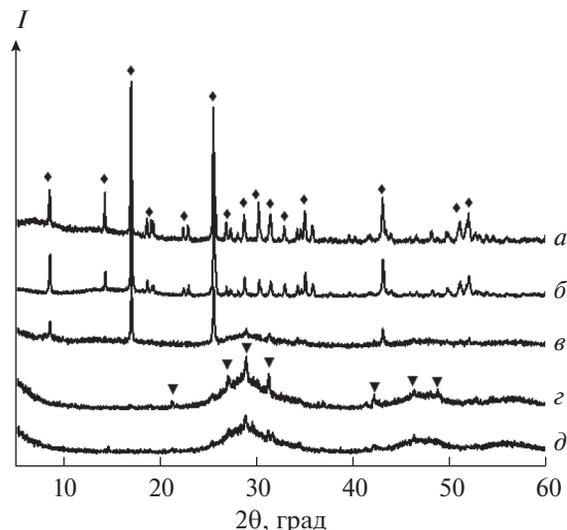
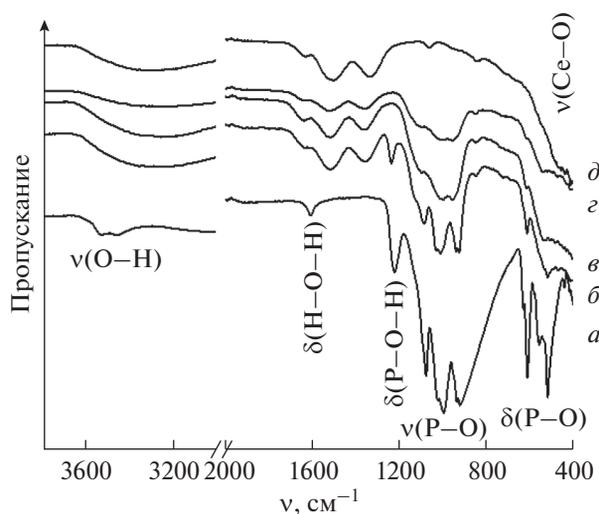


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных в результате взаимодействия исходного ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) (*a*) с 1 М раствором NaOH в течение 3 (*b*), 24 (*б*), 72 (*в*), 96 ч (*д*). Помеченные символом  $\blacklozenge$  рефлексы отвечают  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ , символом  $\blacktriangledown$  — монациту  $\text{CePO}_4$  (PDF2 00-032-199).

ствия в ИК-спектрах продуктов уменьшается степень расщепления полос, отвечающих за валентные колебания  $\text{PO}_4$ -групп, что, возможно, связано с частичным изменением их деформатности [39]. Также обращает на себя внимание появление в ИК-спектрах продуктов широкой полосы в области 400  $\text{см}^{-1}$ , характерной для оксидных соединений РЗЭ [47]. Сравнение ИК-спектров продуктов взаимодействия с ИК-спектрами нанокристаллического диоксида церия [48–50] (рис. 2, кривая *д*) демонстрирует их сходство и указывает на присутствие в них полос, характерных для валентных колебаний Ce–O–Ce [51, 52] при  $\sim 450 \text{ см}^{-1}$ , и колебаний гидроксогрупп [53], отсутствующих в исходном соединении. Косвенно о наличии связей Ce–O–Ce можно судить по положению гало на соответствующих дифрактограммах в диапазонах углов 25°–35° и 45°–50°, которые близки брэгговским пикам  $\text{CeO}_2$  (PDF2 00-034-0394). Образование связей Ce–O–Ce в продуктах щелочного гидролиза  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ , по-видимому, связано с вхождением гидроксильных групп в координационную сферу Ce(IV) за счет высокой энергии связи церий–кислород [32, 54] с последующей их конденсацией и образованием оксоловых мостиков.

Данные растровой электронной микроскопии свидетельствуют о том, что, несмотря на существенно различающийся фазовый состав, для продуктов взаимодействия  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  с щелочью характерно присутствие частиц с пластин-



**Рис. 2.** ИК-спектры образцов, полученных в результате взаимодействия ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) (а) с 1 М раствором NaOH в течение 24 (б), 72 (в), 96 ч (г). ИК-спектр нанокристаллического диоксида церия (д), используемого в качестве предшественника при синтезе  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ .

чатой морфологией, типичной для исходного соединения (рис. 3).

Для получения дополнительной информации о фазовом составе продуктов взаимодействия  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  и NaOH их подвергали отжигу при 1000°C в течение 2 ч. На дифрактограммах продуктов отжига (рис. 4) отчетливо видны рефлексы, относящиеся к диоксиду церия (PDF2 00-034-0394), а также рефлексы, соответствующие монациту  $\text{CePO}_4$  (PDF2 00-032-199). Наличие диоксида церия в продуктах отжига косвенно подтверждает образование связей  $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$  в ходе щелочного гидролиза  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ . В свою очередь, формирование монацита в ходе термического разложения  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  при температурах выше 700°C типично для данного соединения [29, 55].

Результаты количественного расчета массовых долей  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CePO}_4$  в отожженных образцах, выполненный методом Ритвельда, представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Фазовые соотношения  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CePO}_4$  в продуктах термического разложения образцов, полученных выдерживанием  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  в 1 М NaOH в течение различного времени

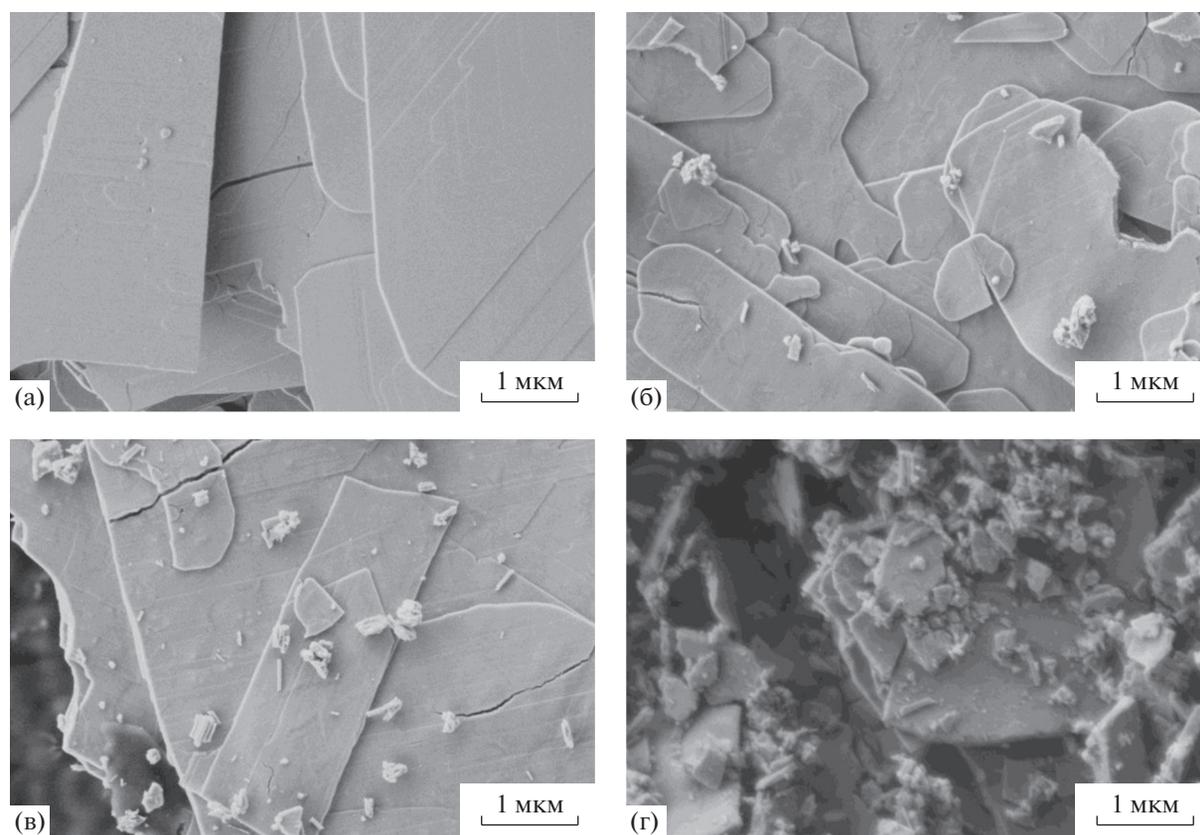
Продолжительность выдерживания в 1 М NaOH, ч	Доля $\text{CeO}_2$ , мас. %	Доля $\text{CePO}_4$ , мас. %
24	55.4 ± 1.2	44.6 ± 1.3
48	88.6 ± 1.6	11.0 ± 3.0
96	92.0 ± 1.1	8.0 ± 2.0

Существенное уменьшение доли  $\text{CePO}_4$  в полученных образцах согласуется с предположением о том, что в ходе взаимодействия  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  с щелочью происходит изменение координационного окружения церия и образование связей  $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$ .

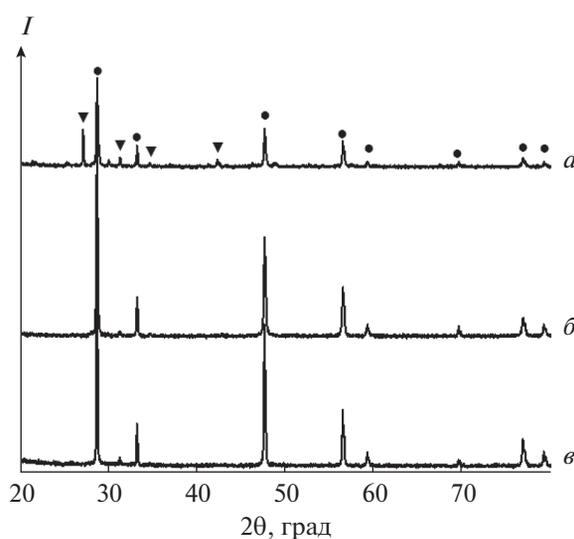
ИК-спектры продуктов отжига в целом идентичны друг другу (рис. 5) и характеризуются наличием двух практически нерасщепленных полос поглощения, относящихся к валентным и деформационным колебаниям  $\text{PO}_4$ -групп, а также широкой полосой поглощения в области 400  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающей колебаниям  $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$ .

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 6), при термолитизе наблюдается наследование пластинчатой микроструктуры, характерной для исходного ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) [29]. При этом на поверхности пластинчатых агрегатов присутствует значительное количество кристаллов изотропной формы размером около 100 нм, имеющих отличный от агрегатов химический состав, что следует из изображений, полученных в режиме детектирования обратно отраженных электронов (рис. 6г). Видимо, эти кристаллы представляют собой диоксид церия.

Таким образом, отжиг продуктов гидролиза  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  привел к получению композита, в состав которого входит церий одновременно в двух устойчивых степенях окисления ( $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ). Варьирование продолжительности выдержки исходного соединения в растворе щелочи позволяет в широких пределах менять фазовый состав композита. Подобные компози-



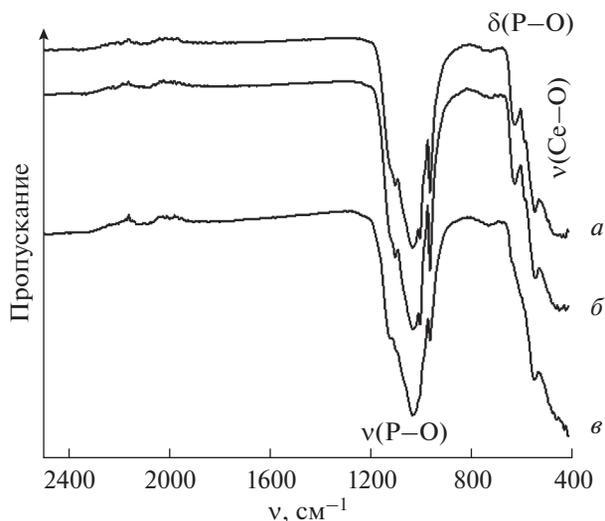
**Рис. 3.** Данные растровой электронной микроскопии для образцов, полученных взаимодействием  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  (а) с 1 М раствором NaOH в течение 24 (б), 48 (в), 96 ч (г).



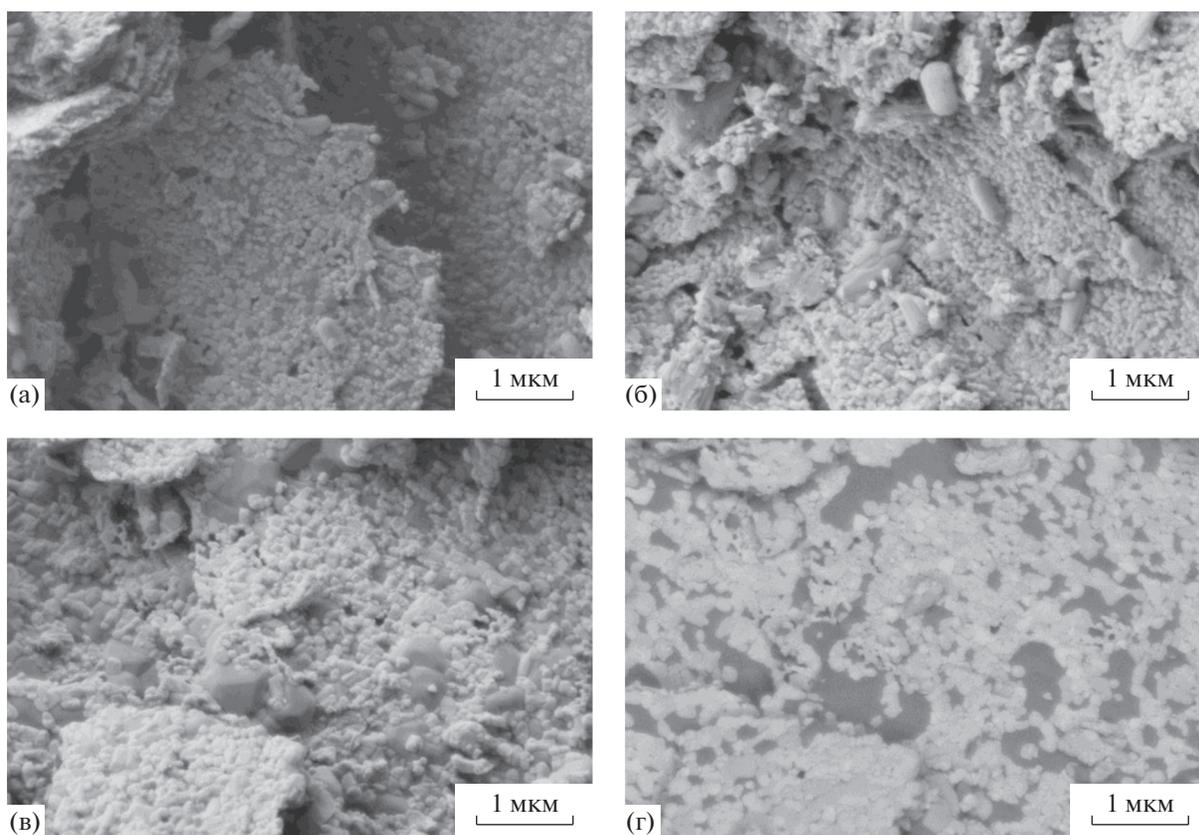
**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов, полученных в результате отжига при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 ч продуктов взаимодействия исходного ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) с 1 М раствором NaOH в течение 24 (а), 72 (б), 96 ч (в). Помеченные символом (●) рефлексы отвечают  $\text{CeO}_2$  (PDF2 00-034-0394), символом (▼) – монашиту  $\text{CePO}_4$  (PDF2 00-032-199).

ционные материалы, содержащие церий в различных степенях окисления, могут являться перспективными для биомедицинского применения

[56], получения защитных покрытий [57], оптически активных материалов [58], а также солнцезащитных препаратов [13, 59].



**Рис. 5.** ИК-спектры образцов, полученных в результате отжига при 1000°C в течение 2 ч продуктов взаимодействия ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) с 1 М раствором NaOH в течение 24 (а), 72 (б), 96 ч (в).



**Рис. 6.** Данные растровой электронной микроскопии для образцов, полученных отжигом при 1000°C продуктов взаимодействия  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  с 1 М раствором NaOH в течение 24 (а), 48 (б), 96 ч (в). Последним представлено изображение (г), полученное в режиме обратно отраженных электронов того же участка, что и на рис. 6в.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием комплекса взаимодополняющих методов физико-химического анализа изучены особенности взаимодействия ортофосфата-гидро-

ортофосфата церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  с 1 М водным раствором NaOH. Показано, что взаимодействие  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  с щелочным раствором начинается через несколько часов и че-

рез 3 сут приводит к полному разрушению исходной структуры с образованием рентгеноаморфной фазы и кристаллического  $\text{CePO}_4$ . Термолиз продуктов щелочного гидролиза  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  приводит к формированию композитных порошков, содержащих хорошо закристаллизованные диоксид церия и монацит  $\text{CePO}_4$ .

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-5430.2021.2) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1647. [*Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1761. <https://doi.org/10.1134/S003602362112010X> <https://doi.org/10.31857/s0044457x21120102>
2. *Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 5691. <https://doi.org/10.1002/anie.200501871>
3. *Nazaraly M., Chanéac C., Ribot F. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 795. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.010>
4. *Salvado M.A., Pertierra P., Trobajo C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 36. P. 10970.
5. *Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 3. P. 980. <https://doi.org/10.1039/c5dt03288a>
6. *Shekunova T.O., Istomin S.Y., Mironov A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 27. P. 3242. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801182>
7. *Lai Y., Chang Y., Wong T. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 23. P. 13639.
8. *Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Baumer V.N. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2006. V. 62. № 12. P. 100. <https://doi.org/10.1107/S0108270106044519>
9. *Kozlova T.O., Mironov A.V., Istomin S.Y. et al.* // Chem., A: Eur. J. 2020. V. 26. № 53. P. 12188. <https://doi.org/10.1002/chem.202002527>
10. *Yu R., Wang D., Takei T. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 157. № 1. P. 180. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9072>
11. *Dibenedetto A., Aresta M., Pastore C. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 34. P. 26941. <https://doi.org/10.1039/c5ra03358f>
12. *Sato T., Sato C., Yin S.* // Phosphorus Res. Bull. 2008. V. 22. P. 17. <https://doi.org/10.3363/prb.22.17>
13. *Kozlova T.O., Popov A.L., Kolesnik I.V. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2022. V. 10. № 11. P. 1775. <https://doi.org/10.1039/d1tb02604f>
14. *Nazaraly M., Quarton M., Wallez G. et al.* // Solid State Sci. 2007. V. 9. P. 672. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.021>
15. *Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al.* // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1731. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.4948206>
16. *Романчук А.Ю., Шекунова Т.О., Ларина А.И. и др.* // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 6. С. 512. [*Romanchuk A.Y., Shekunova T.O., Larina A.I. et al.* // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 6. P. 719. <https://doi.org/10.1134/S1066362219060134> <https://doi.org/10.1134/s00338311190600121>
17. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1969. V. 25. № 5. P. 925. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003220>
18. *Achary S.N., Bevara S., Tyagi A.K.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.006>
19. *Orlova A.I., Kitaev D.B.* // Radiochemistry. 2005. V. 47. № 1. P. 14. <https://doi.org/10.1007/s11137-005-0041-6>
20. *Neumeier S., Arinicheva Y., Ji Y. et al.* // Radiochim. Acta. 2017. V. 105. № 11. P. 961. <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2819>
21. *Fourest B., Lagarde G., Perrone J. et al.* // New J. Chem. 1999. V. 23. № 6. P. 645. <https://doi.org/10.1039/a900818g>
22. *Qin D., Gausse C., Szenknect S. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 114. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.01.003>
23. *Du Fou de Kerdaniel E., Clavier N., Dacheux N. et al.* // J. Nucl. Mater. 2007. V. 362. № 2–3. P. 451. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.132>
24. *Dacheux N., Clavier N., Ritt J.* // J. Nucl. Mater. 2006. V. 349. № 3. P. 291. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.11.009>
25. *Dacheux N., Clavier N., Robisson A.C. et al.* // Comptes Rendus Chim. 2004. V. 7. № 12. P. 1141. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.02.019>
26. *Dacheux N., Chassigneux B., Brandel V. et al.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 7. P. 2953. <https://doi.org/10.1021/cm011277g>
27. *Gausse C., Szenknect S., Mesbah A. et al.* // Appl. Geochem. 2018. V. 93. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.04.005>
28. *Gausse C., Szenknect S., Qin D.W. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 28. P. 4615. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600517>
29. *Козлова Т.О., Баранчиков А.Е., Биричевская К.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1523. [*Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Birichevskaya K.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1624. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110139> <https://doi.org/10.31857/s0044457x21110131>
30. *Колесник И.В., Щербakov А.Б., Козлова Т.О. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 872. [*Kolesnik I.V., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O. et al.* //

- Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 960.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070128>  
<https://doi.org/10.31857/s0044457x20070120>
31. *Lutterotti L.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res., Sect. B. 2010. V. 268. № 3–4. P. 334.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.09.053>
32. *Plakhova T.V., Romanchuk A.Y., Yakunin S.N. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 39. P. 22615.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05650>
33. *Channei D., Phanichphant S., Nakaruk A. et al.* // Catalysts. 2017. V. 7. № 2. P. 1.  
<https://doi.org/10.3390/catal7020045>
34. *Brandel V., Clavier N., Dacheux N.* // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 4. P. 1054.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.01.005>
35. *Bamberger C.E., Begun G.M., Brynstad J. et al.* // Radiochim. Acta. 1982. V. 31. № 1–2. P. 57.  
<https://doi.org/10.1524/ract.1982.31.12.57>
36. *Bregiroux D., Terra O., Audubert F. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 24. P. 10372.  
<https://doi.org/10.1021/ic7012123>
37. *Bregiroux D., Popa K., Wallez G.* // J. Solid State Chem. 2015. V. 230. P. 26.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.010>
38. *Borhan A., Apetrăchioaei B., Popa K.* // Rev. Roum. Chim. 2010. V. 55. № 7. P. 389.
39. *Скогарева Л.С., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1276.  
[*Skogareva L.S., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1219.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100181>  
<https://doi.org/10.7868/s0044457x16100184>
40. *Lucas S., Champion E., Bernache-Assollant D. et al.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 4–5. P. 1312.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.11.004>
41. *Clavier N., Podor R., Dacheux N.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 941.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>
42. *Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1075.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.028>
43. *Clavier N., Mesbah A., Szenknect S. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2018. V. 205. P. 85.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.07.016>
44. *Brandel V., Dacheux N., Pichot E. et al.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 1. P. 345.  
<https://doi.org/10.1021/cm970513d>
45. *Brandel V., Dacheux N., Genet M. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 159. № 1. P. 139.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9143>
46. *Pleshko N., Boskey A., Mendelsohn R.* // Biophys. J. 1991. V. 60. № 4. P. 786.  
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(91\)82113-0](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(91)82113-0)
47. *McDevitt N.T., Baun W.L.* // Spectrochim. Acta 1964. V. 20. № 5. P. 799.  
[https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80079-5](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80079-5)
48. *Zheng X., Huang S., Yang D. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 705. P. 131.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.110>
49. *Wang S., Gu F., Li C. et al.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 307. № 2. P. 386.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.06.025>
50. *Masui T., Hirai H., Hamada R. et al.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 3. P. 622.  
<https://doi.org/10.1039/b208109a>
51. *Kannan S.K., Sundrarajan M.* // Int. J. Nanosci. 2014. V. 13. № 3. P. 1450018-1.  
<https://doi.org/10.1142/S0219581X14500185>
52. *Gnanam S., Rajendran V.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 58. № 1. P. 62.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-010-2356-9>
53. *Ansari A.A., Kaushik A.* // J. Semicond. 2010. V. 31. № 3. P. 033001-1.  
<https://doi.org/10.1088/1674-4926/31/3/033001>
54. *Hardwick T.J., Robertson E.* // Can. J. Chem. 1951. V. 29. № 10. P. 818.  
<https://doi.org/10.1139/v51-094>
55. *Sato T., Li R., Sato C. et al.* // Phosphorus Res. Bull. 2007. V. 21. P. 44.  
<https://doi.org/10.3363/prb.21.44>
56. *Vinothkumar G., Lalitha A.I., Suresh Babu K.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 1. P. 349.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02423>
57. *Juthapakdeeprasert J., Gavalda Diaz O., Lerdprom W. et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2020. V. 17. № 2. P. 668.  
<https://doi.org/10.1111/ijac.13416>
58. *Li G., Chao K., Peng H. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 42. P. 16452.  
<https://doi.org/10.1021/jp804567t>
59. *Sato T., Yin S.* // Phosphorus Res. Bull. 2010. V. 24. P. 43.  
<https://doi.org/10.3363/prb.24.43>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05:544.773.42

ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ АЛКОКСИДОВ КРЕМНИЯ  
И АЛЮМИНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ СИАЛОНОВ  
ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ© 2022 г. С. Н. Ивичева<sup>а</sup>, \*, Н. А. Овсянников<sup>а</sup>, А. С. Лысенков<sup>а</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ivitcheva@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 07.08.2022 г.

Методом инфракрасной спектроскопии проведено сравнительное исследование реакционного взаимодействия в атмосфере азота различных исходных композиций для синтеза  $\beta$ -сиалона состава  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  из разных кристаллических нитридов ( $\text{AlN}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и аморфных оксидов, полученных золь-гель методом из алкоксидов кремния и алюминия, а также азотирование молекулярным азотом смешанных алюмосиликатных ксерогелей на разных этапах синтеза  $\beta$ -сиалона. По данным ИК-спектроскопии, полосы поглощения при  $\sim 1080$ – $1040$  и  $580 \text{ см}^{-1}$  указывают на то, что кристаллические решетки полученных сиалонов из разных композиций изоструктурны  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , подтверждая тем самым образование  $\beta$ -сиалона заданного состава  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ .

**Ключевые слова:** ИК-спектроскопия, сиалон, нитрид кремния, нитрид алюминия, золь-гель синтез,  $\beta$ -SiAlON

DOI: 10.31857/S0044457X2260089X

## ВВЕДЕНИЕ

Для контроля за фазовыми и структурными превращениями в атмосфере азота разных исходных композиций на основе кристаллических нитридов и высокодисперсных оксидов, полученных золь-гель методом, при синтезе  $\beta$ -сиалона номинального состава  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  [1, 2] была использована инфракрасная (ИК) спектроскопия. Метод ИК-спектроскопии позволяет различать детали структурных превращений с участием неорганических, органических и аморфных веществ, определять характер различных примесей, уточнять механизмы и последовательность структурных изменений, контролировать ход технологического процесса. Многие функциональные или атомные группы при использовании разных веществ поглощают инфракрасное излучение с одинаковым волновым числом и являются диагностическими маркерами их присутствия и проявляются в узком интервале частот, не зависящем от окружения [3, 4]. Широко развитые и используемые в настоящее время методы интерпретации колебательных спектров органических соединений малоэффективны в отношении неорганических соединений. Неорганические кристаллические соединения обладают другим типом химической связи, кинематическим и динамическим взаимодействием внутренних колебаний сложных анио-

нов, функциональных групп атомов, полиэдров с колебаниями подрешетки, формированием разных элементарных ячеек для веществ одинакового химического состава и структурных элементов (полиэдров) из подобных или одинаковых составляющих. Это определяет основные трудности корректной интерпретации колебательных спектров неорганических соединений, кристаллов, минералов, керамических материалов. В этой связи становится актуальной сравнительная экспериментальная ИК-спектрометрия для оценки реального строения вещества заданного состава, полученного из разных исходных смесей, а также изучение гетерогенных химических превращений при использовании разных прекурсоров неорганических, органических и аморфных соединений в технологических процессах синтеза.

$\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  представляет собой твердый раствор на основе  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (пр. гр.  $P6_3/m$ ) состава  $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ , в котором Si и N замещены эквивалентным количеством Al и O [5]. Наряду с  $\beta$ -SiAlON в четверной системе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{AlN}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6, 7] образуются и другие фазы сиалонов различного состава и кристаллического строения. Главным структурным элементом ковалентных нитридов ( $\text{AlN}$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), используемых для синтеза сиалонов, а также оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  и смешанных оксидов кремния и алюминия) и самих сиалонов является тетраэдр  $\text{Si}(\text{Al})\text{N}(\text{O})_4$ . Исходя из позиционной симметрии тетраэдра  $Td$ , в ИК-спектрах поглощения тетраэдра  $\text{SiN}_4$  можно было ожидать две полосы, обусловленные фундаментальными трижды вырожденными колебаниями  $\nu_3 (F_2)$  и  $\nu_4 (F_2)$  [4]. Однако колебания тетраэдров происходят в локальном поле кристаллов, собранных в полиэдры, структура которых может отличаться по симметрии и относится к разным пространственным группам, для которых правила отбора колебаний для тетраэдра нарушаются. Взаимодействие тетраэдров вызывает понижение позиционной симметрии с  $Td$  до  $C_6$  и  $C3v$  и способствует снятию вырождения и запрета для запрещенных колебаний и проявлению дополнительных полос в ИК-спектрах за счет изоморфного замещения и разной последовательности сборки трехмерного каркаса структуры.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование реакционного взаимодействия в атмосфере азота различных исходных композиций для синтеза  $\beta$ -сиалона расчетного состава  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  на основе разных кристаллических нитридов ( $\text{AlN}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и аморфных оксидов, полученных золь-гель методом из алкоксидов кремния и алюминия, с помощью инфракрасных колебательных спектров и определение характеристических по частоте колебаний сиалонов, полученных из разных исходных смесей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способы получения исходных композиций описаны ранее [1, 2]. Установлено, что процессы азотирования молекулярным азотом разных исходных композиций с участием нитридов и высокодисперсных гидратированных оксидов, полученных золь-гель методом, происходят за счет каталитического пиролизического разложения в атмосфере азота продуктов гидролиза алкоксидов металлов (кремния и алюминия), а именно спиртов, адсорбированных и хемосорбированных на поверхности частиц исходных смесей. Методом газовой хроматографии показано [2], что в результате пиролиза спиртов в атмосфере азота выделяются водород, угарный газ и непредельные углеводороды, которые стимулируют взаимодействие высокодисперсных оксидов с кристаллическими нитридами и молекулярным азотом.

Для сравнения ИК-спектров были выбраны реакционные смеси для синтеза в атмосфере азота  $\beta$ -сиалона, рассчитанного на одинаковый номинальный состав  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , с использованием кристаллических нитридов кремния или алюминия с нанесением соответствующего высокодисперсного оксида кремния или алюминия золь-гель методом и в отсутствие нитридов – азотированием

рентгеноаморфных гидратированных оксидов на основе смешанного золя из алкоксидов кремния (тетраэтоксисилан) и алюминия (втор-бутоксид алюминия). Для корректного сравнения ИК-спектров разных реакционных композиций были выбраны реакционные смеси с использованием кислых (рН 2) зольей. Золи готовили на основе алкоксидов металлов, смеси воды и спиртов, процесс гидролиза и поликонденсации зольей контролировали с помощью кислотного катализатора (азотной кислоты). Условное обозначение экспериментальных составов образцов для ИК-спектроскопии согласуется с описанием, приведенным в [1, 2]: 1) на основе нитрида алюминия и кремнезоля  $3\text{AlN} + 3\text{SiO}_2(\text{золь}) + \text{N}_{2(\text{г})} - \text{SiAlON-I}$  ( $\text{AlN} + \text{SolSi}$ ), 2) на основе  $\alpha$ -нитрида кремния и алюмозоля  $2\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{золь}) + \text{N}_{2(\text{г})} - \text{SiAlON-II}$  ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$ ) и 3)  $(6\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3)_{(\text{смешанный золь})} + 5\text{N}_{2(\text{г})} - \text{SiAlON-IV}$  ( $\text{SolSiAl}$ ).  $\text{SiAlON-III}$  в настоящей работе не рассматривали, так как для его синтеза используется смесь двух кристаллических нитридов кремния и алюминия и алюмозоля  $\text{AlN} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{золь})$ , что осложнило бы интерпретацию ИК-спектров.

ИК-спектры образцов записывали на разных технологических этапах синтеза: 1) исходных порошках нитридов; 2) порошках после нанесения соответствующего золя и старения золя при комнатной температуре ( $T_{\text{к}}$ ) на воздухе; 3) после термообработки при 550–600°C в атмосфере азота и 4) после высокотемпературного обжига в азоте при 1600–1700°C с целью получения сиалона ( $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ).

ИК-спектры образцов, предварительно спрессованных с KBr, записывали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet Avatar-330 (Thermo Scientific). Спектры регистрировали в диапазоне  $\nu = 4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что в литературных источниках кристаллические вещества обычно представлены в ИК-спектрах в узких диапазонах основных характеристических линий, так называемых “диапазонах отпечатков пальцев”. Как правило, инфракрасные полосы для неорганических материалов шире и проявляются при более низких волновых числах, чем полосы, наблюдаемые для кристаллогидратов и органических веществ, использованных в наших экспериментах. Для демонстрации изменений в ИК-спектрах при нанесении гидратированных зольей из алкоксидов и проявления других (органических и неорганических) веществ на кристаллических нитридах были записаны обзорные спектры с диапазонами исследований 4000–400  $\text{см}^{-1}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вследствие особенностей разных спектральных приборов и благодаря свойствам колебаний

молекул и (или) структурных элементов кристаллов ИК-спектры пропускания регистрируются в виде полос различной формы и интенсивности, имеющих определенные положения максимумов и форму. Характеристическим по частоте колебанием атомной группировки является колебание, частота которого сохраняется постоянной для ряда структурно родственных молекул, содержащих данную группировку. Для корректного наблюдения за превращениями реакционных смесей были записаны колебательные спектры исходных кристаллических нитридов AlN и  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с выделением их характеристических колебаний для фиксации изменений после нанесения соответствующих стехиометрическому составу  $\beta$ -сиалона  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  кремнезоль и алюмозоль.

На рис. 1 показаны ИК-спектры исходного нитрида алюминия (спектр 1) и реакционной смеси AlN + SolSi (спектр 2) для SiAlON-I после нанесения и старения кремнезоля на частицах нитрида алюминия при комнатной температуре.

Главным структурным элементом исходного для SiAlON-I гексагонального нитрида алюминия (пр. гр.  $R\bar{6}_3mc$ , тип вюртцита), как и нитрида кремния, является тетраэдр, в котором атом алюминия окружен четырьмя атомами азота —  $\text{AlN}_4$ . Элементарная ячейка нитрида алюминия состоит из четырех атомов алюминия, каждый из которых окружен четырьмя атомами азота [8].

По данным [9, 10], в ИК-спектрах нитрида алюминия обычно присутствует широкая полоса поглощения при  $1000$ – $400$   $\text{cm}^{-1}$  с максимумом при  $\sim 730$ – $720$   $\text{cm}^{-1}$  и полосы поглощения при  $1450$ – $1400$  и  $1350$ – $1300$   $\text{cm}^{-1}$ . Основная полоса с максимумом  $730$ – $720$   $\text{cm}^{-1}$  и полоса при  $1350$ – $1300$   $\text{cm}^{-1}$ , характеризующая нитрид алюминия, по данным [10], относятся к валентным колебаниям связей Al–N. Пик, проявляющийся при  $483$   $\text{cm}^{-1}$ , нередко относят к колебаниям связей Al–N и (или) Al–O, поскольку, как отмечено в [11], доля кислорода всегда присутствует в нитриде алюминия. Полоса поглощения в интервале  $1450$ – $1400$   $\text{cm}^{-1}$  также может быть обусловлена образованием кислородсодержащих связей и окислением (гидролизом) нитрида алюминия на воздухе.

В наших экспериментах использовали гексагональный нитрид алюминия AlN следующего элементного состава: N — 33.0 мас. %, примеси  $\text{O} \leq 1.2\%$ ,  $\text{Fe} \leq 0.1\%$ ,  $\text{C} \leq 0.05\%$  с содержанием основного вещества  $\geq 96\%$ . В ИК-спектре исходного нитрида алюминия (рис. 1, спектр 1) фиксируются полосы поглощения, совпадающие с данными [9, 10], однако следует отметить, что максимум основной характеристической линии смещен к  $810$   $\text{cm}^{-1}$ , полосы валентных колебаний Al–N также смещены в коротковолновый диапазон к

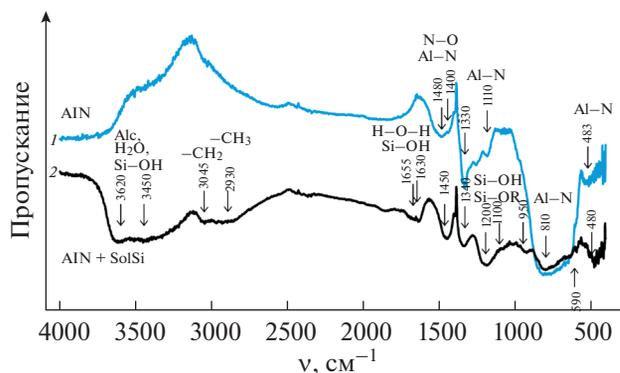


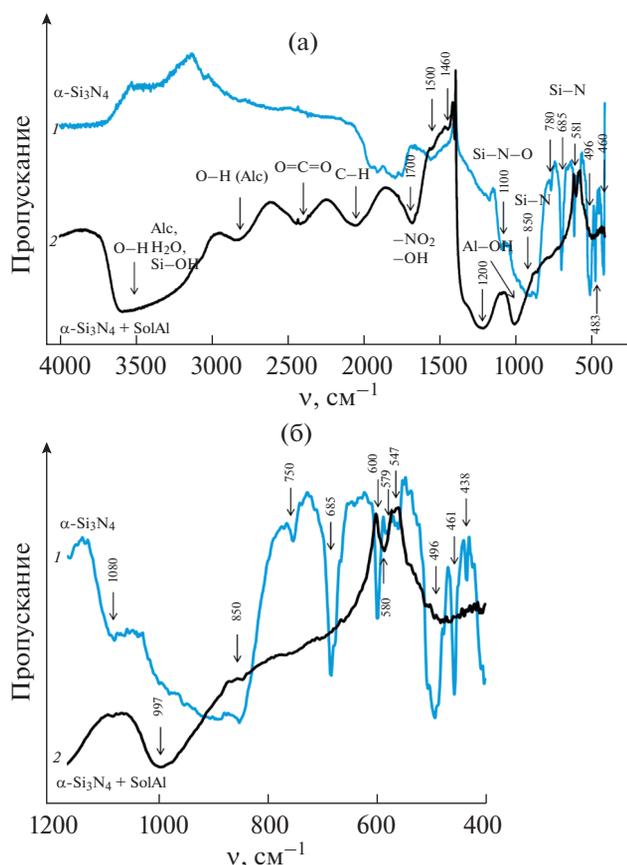
Рис. 1. ИК-спектры исходного нитрида алюминия (1) и реакционной смеси AlN + SolSi для SiAlON-I после старения золя при комнатной температуре (2).

$1480$   $\text{cm}^{-1}$ , а в диапазоне  $1350$ – $1000$   $\text{cm}^{-1}$  присутствуют три полосы с волновыми числами  $1330$ ,  $1203$ ,  $1110$   $\text{cm}^{-1}$ ; возможно, это связано с примесным составом исходного продукта, полученного СВС-методом (рис. 1, спектр 1).

После нанесения на нитрид алюминия кислото кремнезоля и старения при  $T_k$  до сыпучего состояния (порошка) в ИК-спектре исходной смеси AlN + SolSi (рис. 1, спектр 2) видны явные изменения.

Типичные ИК-спектры, свойственные аморфному кремнезему, содержат полосы поглощения при  $1093$ – $1099$ ,  $799$  и  $467$   $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям силоксановых связей Si–O–Si [12]. Для гидратированного оксида кремния  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  характерны полосы при  $3620$ – $3450$  и  $1655$ – $1630$   $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным ( $\nu$ ) и деформационным ( $\delta$ ) колебаниям связей H–O–H (молекул воды), и присутствует полоса поглощения при  $\sim 950$   $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии силанольной связи Si–OH [13].

Нанесение золя из гидратированного оксида кремния на кристаллический нитрид алюминия в смеси AlN + SolSi (рис. 1, спектр 2) сопровождается характерным проявлением полос валентных и деформационных колебаний молекул воды. После старения золя на поверхности частиц нитрида алюминия при комнатной температуре в области частот  $3700$ – $3000$   $\text{cm}^{-1}$  появляется широкая полоса валентных колебаний воды гидратированного оксида кремния. Уширение полосы обусловлено наличием водородных связей, что порождает ангармоничность колебаний. В реакционной смеси AlN + SolSi в области  $4000$ – $3000$   $\text{cm}^{-1}$  могут проявляться и полосы –OH-групп спиртов ( $3550$ – $3200$   $\text{cm}^{-1}$ ) дисперсионной жидкости кремнезоля и продуктов гидролиза тетраэтоксисила-



**Рис. 2.** ИК-спектры исходного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (1) и реакционной смеси  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$  для SiAlON-II после старения золя при комнатной температуре (2).

на, адсорбированных и хемосорбированных на поверхности порошка при  $T_k$ .

Деформационное колебание молекулярной воды, характерное для гидратированных оксидов, обычно занимает в спектре узкий интервал частот и проявляется между  $1670$  и  $1590\text{ см}^{-1}$  [14]. В ИК-спектре  $\text{AlN} + \text{SolSi}$  в области валентных и деформационных колебаний  $-\text{OH}$ -групп и молекул воды ( $3500$  и  $1650\text{ см}^{-1}$ ) появляется широкая полоса в интервале  $3650\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  и заметная полоса  $\delta(\text{HOH})$  кристаллогидратной воды при  $\sim 1650\text{ см}^{-1}$ . На фоне валентных колебаний гидроксогрупп  $\nu(-\text{OH})$  проявляются полосы колебаний гидроксогрупп, связанных с кремнием, при  $3620$  и  $3450\text{ см}^{-1}$ . По данным [15], полосы  $-\text{OH}$ -групп, связанных с катионом кремния, при  $950$  и  $1200\text{ см}^{-1}$  относятся к полимеризованному гидратированному кремнезему, который заподимеризовался на поверхности зерен нитрида алюминия. Характеристические полосы в области  $3050\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, спектр 2), вероятно, можно отнести к колебаниям  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$ -групп этилового спирта в результате гидролиза тетраэтоксисилана и спиртов (этиловый и изо-

пропиловый) в составе адсорбированной и хемосорбированной дисперсионной жидкости золя. Интенсивная широкая полоса, характеризующая  $\text{AlN}$ , с максимумом при  $\sim 800\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к связи  $\text{Al-N}$  [10], после нанесения и старения кремнезоля остается на месте, однако ее интенсивность становится существенно меньше. Характеристическая полоса при  $\sim 1330\text{ см}^{-1}$ , проявляющаяся в спектре исходного нитрида алюминия и после нанесения золя и старения ксерогеля, не теряет интенсивность, однако сдвигается в коротковолновую область. Поглощение в интервале  $1800\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое и в спектре исходного нитрида алюминия, можно отнести, согласно [16], к колебаниям групп  $\text{NO}_x$ , поскольку в составе исходного нитрида алюминия примеси кислорода составляют  $1.2\text{ мас. \%}$ . Кроме того, после нанесения кремнезоля вероятен процесс дополнительного окисления (гидролиза) и нитрида алюминия под действием кислого кремнезоля, нанесенного на поверхность частиц  $\text{AlN}$ . Раздвоение полосы при  $1650\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  можно объяснить поглощением  $\text{NO}_2$ -групп в дополнение к поглощению  $\delta(\text{HOH})$  (азотная кислота присутствует в составе золя, колебания  $\text{NO}_2$ -группы проявляются также при  $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ ). Характеристическая полоса при  $483\text{ см}^{-1}$ , чаще относимая к связи  $\text{Al-N}$ , а интерпретируемая в [11], как связь  $\text{Al-O}$ , становится более выраженной, подтверждая тем самым, что поверхностное окисление нитрида алюминия возможно, согласно [17], во влажном воздухе при комнатной температуре, не исключено и при нанесении кислых золь кремнезема.

После прокаливания образца  $\text{AlN} + \text{SolSi}$  при  $550^\circ\text{C}$  в атмосфере азота существенных изменений в положении основных полос ИК-спектра, кроме снижения интенсивности характеристических полос ряда групп ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ), деформационных колебаний молекулярной воды и исчезновения полосы сорбированных  $\text{NO}_3$ -ионов (азотную кислоту использовали при приготовлении кремнезоля), в образцах для получения SiAlON-I не обнаружено. Основные частоты полос поглощения в спектрах исходных нитридов и реакционных смесей с золями на основе алкоксидов кремния и алюминия для синтеза сиалонов после разных этапов отжига в атмосфере азота приведены в табл. 1.

Иначе проявляются полосы в ИК-спектре  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$  для SiAlON-II (рис. 2, табл. 1). Все характеристические полосы исходного  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рис. 2а, спектр 1) в образцах с нанесенным золем из алкоксида алюминия (рис. 2б, спектр 2) практически не проявляются.

Основные характеристические ИК-полосы поглощения  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , по данным [18, 19], проявляются при  $847$ ,  $682$ ,  $597$  и  $492\text{ см}^{-1}$ . Согласно [20],

**Таблица 1.** Основные частоты ИК-спектров и положение полос поглощения исходных нитридов и реакционных смесей с золями на основе алкоксидов кремния и алюминия для синтеза сиаионов после разных этапов отжига в атмосфере азота

Диапазон частот, см <sup>-1</sup>	AlN	AlN + SolSi (SiAlON-I)		α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + SolAl (SiAlON-II)		SolSiAl (SiAlON-IV)		Интерпретация полос
		T <sub>к</sub>	550°C			T <sub>к</sub>	1600°C	T <sub>к</sub>	550°C	
4000–3000		3620	3630			3560	3545	3600	3600	νОН-группы гидратированных оксидов кремния и алюминия νОН-группы спиртов
		3450	3450				3130	3496	3496	
		3045	3045					3100	3228	
3000–2500		2930	2925			2850	2850	2840	2840	νCH <sub>2</sub> - и CH <sub>3</sub> -группы спиртов ν(CO) (кетоны)
						2440	2470	2800	2800	
						2410		2445	2445	
2400–2000						2050	2131	2080	2080	
								2046	2046	
2000–1650	1835*		1832	1830					1830	Валентные колебания карбонильной группы. Растяжение NO <sub>2</sub> -групп
				1785	1794		1799			
					1750					
		1700				1705		1703		
		1655	1633		1638			1662	1654	
		1630						1636		
1670–1600				1550	1545					δ(H–O–H) воды ν(C=O) в кетонах
	1495		1495				1504		1471	
		1450	1470			1440		1435	1458	
1600–1300						1390		1390		νNO <sub>3</sub> -ионов δCH <sub>3</sub> -
								1430	1430	
	1330									

Таблица 1. Окончание

Диапазон частот, см <sup>-1</sup>	AlN	AlN + SolSi (SiAlON-I)		$\alpha$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + SolAl (SiAlON-II)		SolSiAl (SiAlON-IV)		Интерпретация полос
		T <sub>к</sub>	550°C			1600°C	T <sub>к</sub>	550°C	1650°C	
1400–1000	1203	1200	1197	<b>1270</b>	1161	1280	1217	1200	1270	$\nu$ (Si–O–Si) кремнекислородных тетраэдров
	<b>1110</b>	1100	1084	<b>1080</b>	<b>1070</b>	<b>1078</b>	1098	1059	<b>1075</b>	
	<b>1088</b>			<b>1070</b>	<b>1042</b>	<b>1072</b>			<b>1068</b>	
	1059			<b>1040</b>	1006	<b>1045</b>			<b>1040</b>	$\nu$ (AlN <sub>4</sub> )
1000–600		954		<b>980</b>	853	970	964	980	<b>985</b>	$\nu$ (Al–O) и $\nu$ (Al–N) в тетраэдрических позициях
				<b>930</b>	845	<b>933</b>	955	950	<b>930</b>	
	811	780	784	<b>780</b>	755	775		782	<b>780</b>	$\nu$ (AlN <sub>4</sub> )
										$\nu$ (SiN <sub>4</sub> )
				<b>701</b>	685	700			<b>700</b>	$\nu$ (OSiN <sub>3</sub> )
				<b>630</b>	601	660			<b>630</b>	$\nu$ (Al–N)
600–400		590	588	<b>586</b>	<b>581</b>	<b>585</b>	589	593	<b>588</b>	$\nu$ (Si–O–Al) силикатов $\nu$ (SiO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> )
					<b>584</b>				<b>586</b>	
	510		514	<b>565</b>	<b>563</b>	<b>570</b>	538		<b>570</b>	$\delta$ (Si–O) $\delta$ (Al–O)
				<b>530</b>		550	500		<b>531</b>	
				<b>520</b>		<b>530</b>			<b>519</b>	
	490		502		<b>496</b>	<b>485</b>	473	487	<b>481</b>	
	<b>483</b>		491							
	476	475	470	<b>470</b>	461	<b>458</b>	452	464	<b>473</b>	
	463		454	<b>445</b>	447	<b>443</b>	442	447	<b>461</b>	
	449		445		438	<b>435</b>	435	428	<b>447</b>	
	438		438		420	<b>435</b>	435	428	<b>430</b>	

Примечание. Полужирным шрифтом отмечены полосы, свойственные всем сиалонам и сопоставимые с исходными нитридами кремния и алюминия.

репрезентативные пики  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  наблюдаются при 684, 600 и 460  $\text{см}^{-1}$ . Пики поглощения при 460 и 420  $\text{см}^{-1}$  относят к связи Si–N [21]. Острый пик с волновым числом  $\sim 580 \text{ см}^{-1}$  отвечает модификации  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Наличие этой полосы используется многими авторами для качественного определения и соотношения  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Серию полос поглощения от 1100 до 800  $\text{см}^{-1}$  чаще связывают с колебаниями Si–N–Si нитрида кремния [22, 23]. Полосу поглощения при 1050  $\text{см}^{-1}$  относят к колебаниям связи Si–O, а полосу при 1100  $\text{см}^{-1}$  – к колебаниям Si–N–O, что подтверждает наличие доли кислорода в нитриде кремния.

В использованном для синтеза SiAlON-II  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (N – 37.2%) основные примеси, по данным масс-спектрального анализа, составляют: O – 1.64%, Fe – 0.023%, основное вещество –  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  > > 95%,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\leq$  5%, поэтому помимо полос  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  прослеживаются и характерные полосы  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (рис. 2, спектр 1).

Спектры поглощения разных модификаций определяются ближним порядком расположения атомов в структуре нитрида кремния. Известно, что обе разновидности нитрида кремния состоят из тетраэдров  $\text{SiN}_4$ , скомпонованных определенным способом,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  имеет тригональную сингонию (пр. гр.  $P31c$ ), а  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  – гексагональную (пр. гр.  $P6_3$ ) [23, 24]. Разные упаковка и расположение тетраэдров в структурах  $\alpha$ - и  $\beta$ -разновидностей нитрида кремния, обусловленные симметрией, влекут за собой появление дополнительных полос в ИК-спектрах.

Для сравнения характеристических по частоте колебаний  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и выявления отличий на рис. 3 представлены ИК-спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ -разновидностей нитрида кремния. По данным РФА, коммерческие разновидности  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитрида кремния содержат до 5% сопутствующей фазы, что отражается и на ИК-спектрах. Большая часть полос поглощения, отмеченная в литературе в спектрах  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитридов, присутствует, отличаясь лишь интенсивностью и подтверждая наличие в исходном  $\alpha$ -образце обеих  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Главными отличительными полосами в длинноволновой области для  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  по сравнению с  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  являются полосы при  $\sim 580$  и 447  $\text{см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с данными [23]. Основными отличительными полосами пропускания в ИК-спектрах использованного  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  являются полосы при  $\sim 600$ , 460, 438  $\text{см}^{-1}$  и раздвоенная полоса при 420–410  $\text{см}^{-1}$ . Несимметричность и раздвоение некоторых полос на кривой  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , используемого в экспериментах, явно указывают на присутствие в исходном образце  $\beta$ -фазы.

В ИК-спектре пропускания исходной реакционной смеси  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  + SolAl для SiAlON-II

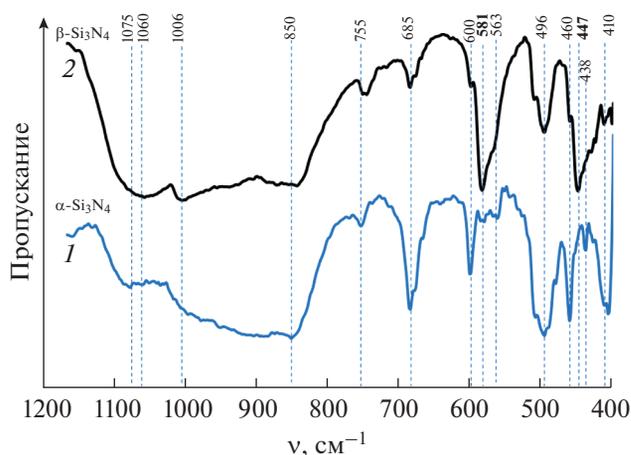
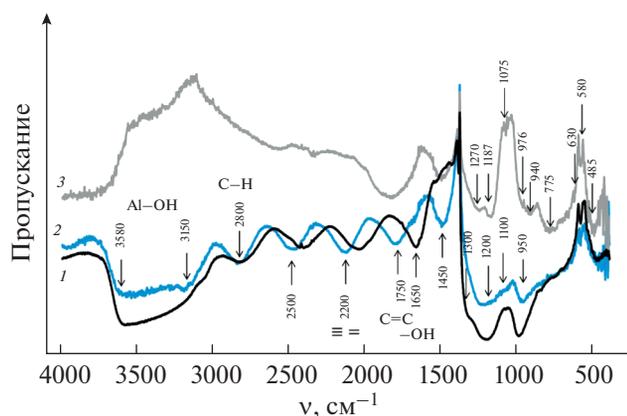


Рис. 3. ИК-спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ -разновидностей нитрида кремния с присутствием, по данным РФА, до 5% другой фазы. 95%  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  + 5%  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (1), 95%  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  + 5%  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

(рис. 2, спектр 2) после нанесения и старения алюмозоля на нитриде кремния отчетливо заметны изменения. Основные характерные линии, свойственные для использованного  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , после нанесения золя и старения алюмогеля не регистрируются (рис. 2б). Однако положение характеристического пика при  $\sim 580 \text{ см}^{-1}$ , подтверждающего присутствие  $\beta$ -фазы в исходном образце, становится заметнее. Полосы, отнесенные к валентным колебаниям Si–N в исходном  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , с максимумом при  $\sim 850 \text{ см}^{-1}$  после старения алюмогеля смещаются в коротковолновую область. Возможно, это связано с перекрытием их с валентными колебаниями групп  $\nu(\text{AlO}_4)$  полимеризованного гидрогеля, которые проявляются, по данным [14], при 1000–800  $\text{см}^{-1}$  и (или)  $\nu(\text{SiO}_4)$  вследствие поверхностного окисления нитрида кремния под действием кислого алюмозоля.

Согласно идентификации ИК-спектров по частотному диапазону и классу соединений [25], основные полосы поглощения в области 3800–1800  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям различных органических групп веществ. Органические вещества в реакционных смесях образуются при гидролизе алкоксида алюминия; кроме того, смесь спиртов (бутиловый, изопропиловый, этиловый) входит в состав дисперсионной жидкости золь, которые сорбируются на поверхности при комнатной температуре. Присутствие азотной кислоты, использованной для приготовления кислого золя, можно обнаружить, как и для SiAlON-I, по проявлению сорбированных  $\text{NO}_3$ -ионов при 1390  $\text{см}^{-1}$ . Похожая полоса  $\text{NO}_3$ -ионов азотной кислоты наблюдается и при синтезе бемита из нитрида алюминия [26].



**Рис. 4.** ИК-спектры реакционной смеси  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$  для SiAlON-II после разных этапов синтеза. 1 – после нанесения и старения алумозоля на поверхности частиц нитрида кремния при  $T_k$ ; 2 – после неизотермической термообработки в атмосфере азота при  $550^\circ\text{C}$ ; 3 – после обжига при  $1600^\circ\text{C}$  в атмосфере азота.

После старения кислого алумозоля на частицах нитрида кремния при  $T_k$  помимо широкой полосы валентных колебаний молекул воды  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  с максимумом при  $3420\text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $1700\text{--}1635\text{ см}^{-1}$  появляется интенсивная полоса деформационных колебаний молекул воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ . При этом не исключается ее перекрытие с поглощением  $\text{NO}_2$ -групп (азотная кислота присутствует в составе золя,  $\text{NO}_2$ -группы проявляются также при  $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ , не исключено и окисление  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  под действием кислого золя [27]). Полосы деформационных и валентных колебаний воды свидетельствуют о процессе гидролиза и присутствии физической и химически связанной воды в образце реакционной смеси  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$ . Следует отметить, что OH-группы спиртов также проявляются при  $3337\text{--}3679\text{ см}^{-1}$ , как и валентные колебания OH-групп, связанных с кремнием, фрагмента SiOH из-за вероятного гидролиза нитрида кремния под действием кислого золя и Al-OH [28].

После температурной обработки в атмосфере азота при  $550^\circ\text{C}$  (рис. 4, спектр 2) в реакционной смеси  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$  для SiAlON-II отмечаются явные изменения: снижается интенсивность полос валентных колебаний OH-групп и появляются полосы гидроксогрупп, непосредственно связанных с алюминием и кремнием ( $3580$  и  $3150\text{ см}^{-1}$ ). При этом практически исчезает полоса при  $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ , отвечающая за кристаллогидратную (молекулярную) воду. После обжига в атмосфере азота при  $550^\circ\text{C}$  исчезает полоса при  $1390\text{ см}^{-1}$ , обусловленная присутствием азотной кислоты. Распад азотной кислоты, стабилизиру-

ющей золи, происходит до  $550^\circ\text{C}$ , это подтверждает и масс-спектральный анализ [1]. Кроме того, наблюдается существенный сдвиг ряда полос в области  $2800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , характеризующих валентные колебания связей C-H и деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -групп органических молекул (в нашем случае различных спиртов), в сторону меньших волновых чисел в диапазон веществ с двойными и тройными связями (альдегиды, кетоны, непредельные углеводороды), подтверждая тем самым гипотезу о каталитическом действии глинозема в отношении дегидратации спиртов [29, 30] и их превращениях в атмосфере азота. Однако нельзя исключать процесс полимеризации (конденсации) гидратированных частиц оксида алюминия в геле, который оказывает существенное влияние на положение полос поглощения в ИК-спектрах. Полимеризация в гелях может приводить к более жесткому их состоянию в структуре вещества и, соответственно, к упрочению межатомных связей, что сопровождается образованием атомных групп ( $\text{AlO}_4$ ) или ( $\text{AlO}_6$ ) и смещением полос поглощения в область более высоких частот [14]. Кроме того, не исключено взаимодействие адсорбированных органических продуктов пиролиза спиртов с азотом под действием высокодисперсного гидратированного оксида алюминия. Однако валентные колебания групп  $\nu(\text{C-H})$  при  $\sim 2800\text{ см}^{-1}$  органических продуктов гидролиза алкоксида алюминия остаются без изменения, из этого следует, что полного удаления продуктов гидролиза втор-бутоксид алюминия и последующего пиролиза смеси спиртов в атмосфере азота при  $550^\circ\text{C}$  не происходит, и оно, очевидно, будет продолжаться при более высоких температурах, что подтверждают данные газовой хроматографии, представленные ранее [2]. Пик в области  $\sim 1750\text{ см}^{-1}$  является явным признаком присутствия карбонильной группы (карбоновые кислоты, сложные эфиры, кетоны и альдегиды имеют полосы поглощения в этом диапазоне [25]). Это подтверждает факт образования двойных и (или) тройных связей в органических веществах в процессе пиролиза спиртов в атмосфере азота под действием глинозема [29] на поверхности реакционной смеси.

На рис. 5 показана эволюция фазовых превращений в атмосфере азота смешанного золя от температуры по данным ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах исходной реакционной смеси на основе смешанного золя SolSiAl для SiAlON-IV (рис. 5, спектр 1), которая, по данным РФА, и при комнатной температуре, и при неизотермическом отжиге при  $550^\circ\text{C}$  (рис. 5, спектр 2) в атмосфере азота остается рентгеноаморфной, помимо широкой полосы пропускания OH-групп с наложением полос гидроксогрупп, связанных с

алюминием и кремнием ( $3600$  и  $3560$   $\text{см}^{-1}$ ), наблюдается слабо заметное расщепление ряда полос пропускания при  $\sim 2840$ – $2800$ ,  $2445$ – $2420$ ,  $2080$ – $2050$ ,  $1660$ – $1636$  и  $980$ – $950$   $\text{см}^{-1}$ . Такое расщепление характерно для полимерных структур и обусловлено валентными колебаниями разных групп, связанных с разными металлами [28]. Основным элементом структуры этих соединений является атом кремния или алюминия, окруженный четырьмя атомами кислорода, – кремне(алюмо)кислородный тетраэдр  $\text{SiO}_4(\text{AlO}_4)$ . Многообразие алюмосиликатов объясняется разными способами соединения этих тетраэдров, которые обычно сочленяются вершинами с образованием связей  $\text{Si-O-Si}$  и  $\text{Si-O-Al}$ . В нашем случае расщепление обусловлено образованием полимерных (алкокси-гидрокси)-групп, связанных как с алюминием, так и с кремнием, которые могут иметь некоторые сдвиги относительно друг друга из-за разницы масс  $\text{Si}$  и  $\text{Al}$  ( $m(\text{Si}) = 28$ ,  $m(\text{Al}) = 26$ ) и изменения усилия (доли) валентной связи от 1 для связи  $\text{Si-O}$  до  $\frac{3}{4}$  для связи  $\text{Al-O}$ . По данным [14], группы с волновым числом валентных колебаний  $\nu(\text{Si-O-Si})$   $465$   $\text{см}^{-1}$  и группы  $\text{Al-O}$  при  $495$   $\text{см}^{-1}$  близки и не всегда различимы. При одинаковом координационном числе центрального атома в сложном ионе (функциональной группе или полиэдре) изменение валентности центрального атома (например, для  $(\text{AlO}_4)$  и  $(\text{SiO}_4)$ ) сказывается на местоположении характеристических полос поглощения в ИК-спектре: до  $\sim 800$   $\text{см}^{-1}$  для  $\text{Al-O}$ , до  $\sim 900$   $\text{см}^{-1}$  для  $\text{Si-O}$ .

Полоса при  $980$   $\text{см}^{-1}$  отвечает валентному колебанию  $\text{Si-OH}$ , а при  $950$   $\text{см}^{-1}$  –  $\text{Al-OH}$ , так же как полоса при  $1100$   $\text{см}^{-1}$  относится к  $\nu(\text{Si-O})$ , а пик при  $1069$   $\text{см}^{-1}$  соответствует колебанию  $\nu(\text{Al-O})$ . При этом следует отметить, что в полимерных гелях на основе  $\text{Si}$  и  $\text{Al}$  отдельные пики невозможно однозначно идентифицировать, так как они могут быть перекрыты из-за близкого расположения [4], что сказывается на симметричности полос поглощения в спектрах.

Эволюция фазовых превращений, по данным рентгенофазового анализа исходных смесей, показана в работах [1, 2]. Для всех исследованных образцов при отжиге в атмосфере азота при  $1600^\circ\text{C}$  и выдержке в течение 2 ч отмечается образование  $\beta$ -SiAlON ( $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ). Для SiAlON-I при использовании кислых золей увеличение времени обжига приводит к образованию помимо  $\beta$ -SiAlON ( $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ) орторомбической  $O'$ -фазы на основе оксонитрида кремния  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ , а повышение температуры до  $1650^\circ\text{C}$  – к образованию сиалона  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  другой модификации (15R-политип). При увеличении времени выдержки и температуры обжига образцов SiAlON-II до  $1650^\circ\text{C}$  в зависимости от времени обжига может также об-

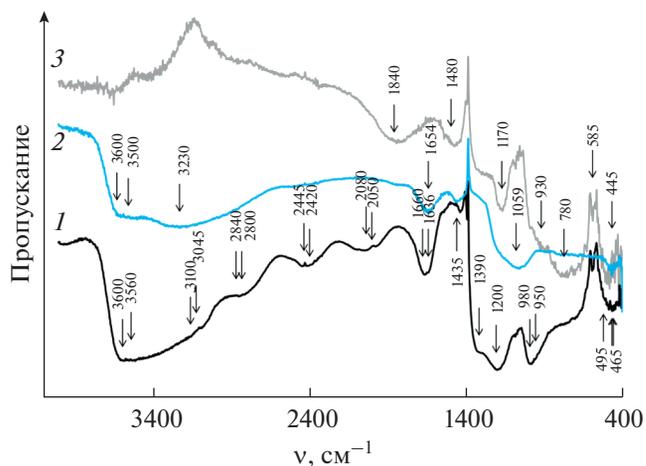


Рис. 5. Эволюция фазовых превращений в атмосфере азота смешанного золя от температуры по данным ИК-спектроскопии. 1 – исходная реакционная смесь SolSiAl, 2 – термообработка в течение 2 ч в атмосфере азота при  $550^\circ\text{C}$ , 3 – SiAlON-IV (обжиг в атмосфере азота при  $1650^\circ\text{C}$ ).

разовываться  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  [42-0160] (15R-политип) или  $\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$  [53-1012] (21R-политип). Обжиг высокодисперсного смешанного ксерогеля для SiAlON-IV при  $1600$  и  $1650^\circ\text{C}$  приводит к образованию  $\beta$ -сиалона ( $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ) в смеси с корундом. При увеличении времени выдержки и температуры обжига до  $1700^\circ\text{C}$  для SiAlON-IV наблюдается изменение стехиометрии в реакционной смеси  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  с образованием 15R-политипа сиалона (по данным РФА фиксировали  $\text{Si-Al-O-N}$  [32-0026] или  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  [53-1012]) с меньшим соотношением  $\text{Si/Al}$  [2]. Для всех исследованных образцов при повышении температуры обжига до  $1650$ – $1700^\circ\text{C}$  и времени выдержки фиксируется недостаток кремния в стехиометрическом составе исходной смеси и сдвиг фигуративной точки в сторону AlN.

На рис. 6 представлены сравнительные ИК-спектры сиалонов, полученных обжигом при  $1600$ – $1700^\circ\text{C}$  в атмосфере азота из разных исходных смесей с участием нитридов и высокодисперсных оксидов, полученных из кислых золей на основе алкоксидов кремния и алюминия и азотиrowанием смешанного золя. Следует отметить, что несмотря на разные исходные вещества реакционных смесей все ИК-спектры полученных сиалонов очень похожи между собой. По данным РФА, все разновидности полученных сиалонов имеют гексагональную сингонию ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  – пр. гр.  $P6_3/m$  (SiAlON-I, SiAlON-IV);  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  –  $R3m$  (SiAlON-II);  $\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$  –  $R3m$  (SiAlON-II)). Наличие полосы при  $\sim 580$   $\text{см}^{-1}$ , характеристической для  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , подтверждает образование  $\beta$ -сиалонов и указывает на изоструктурность получен-

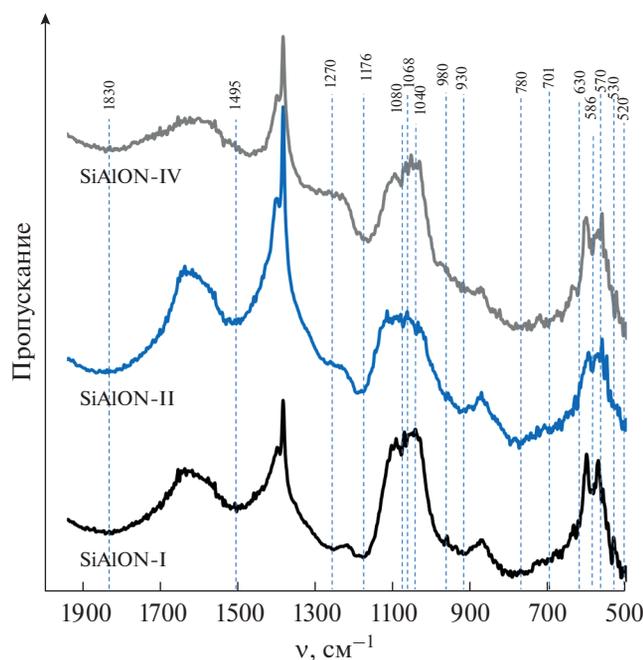


Рис. 6. ИК-спектры сиалонов, полученных из разных прекурсоров.

ных сиалонов  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Однако отнести эту полосу к конкретному типу колебаний затруднительно. Исходя из основных частот колебаний и положения полос поглощения полученных сиалонов (табл. 1, рис. 6) из разных исходных композиций, можно выделить ряд полос, характерных для всех

политипов, которые были интерпретированы с использованием литературных данных [24 и др.], а также в сравнении с ИК-спектрами поглощения исходного  $\text{AlN}$  и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (рис. 7). Для сравнения был взят ИК-спектр  $\text{SiAlON-I}$  (по данным РФА,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  имеет пр. гр.  $P6_3/m$ ). ИК-спектр содержит широкие характеристические полосы, сопоставимые с областями проявления основных полос как  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , так и  $\text{AlN}$ . Так, в интервалах  $1600$ – $1400$ ,  $1400$ – $1100$  и  $950$ – $600$   $\text{cm}^{-1}$  присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям связей  $\text{Al-N}$  и валентным колебаниям полиэдров на основе тетраэдров  $\text{AlN}_4$ , ширина полос объясняется замещением азота на кислород. Широкие полосы в области  $900$ – $600$   $\text{cm}^{-1}$  относятся к  $\text{AlN}$  и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и, очевидно, отвечают связям  $\text{Si-N}$  и  $\text{Si-O}$ ,  $\text{Al-N}$  и  $\text{Al-O}$ , тем самым подтверждая образование сиалона. Широкая область в спектре сиалона при  $1100$ – $850$   $\text{cm}^{-1}$  сопоставима с валентными колебаниями  $\nu_3(\text{SiN}_4)$  и  $\nu_3(\text{OSiN}_3)$  тетраэдров  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В длинноволновой области спектра ( $600$ – $400$   $\text{cm}^{-1}$ ), где проявляются расщепленные полосы  $\nu_4(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4)$ , в сиалоне также можно выделить расщепленные полосы, объединенные в широкую полосу с максимумом при  $\sim 500$   $\text{cm}^{-1}$ , ввиду сопоставимости с таковыми для  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$  и  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (табл. 1).

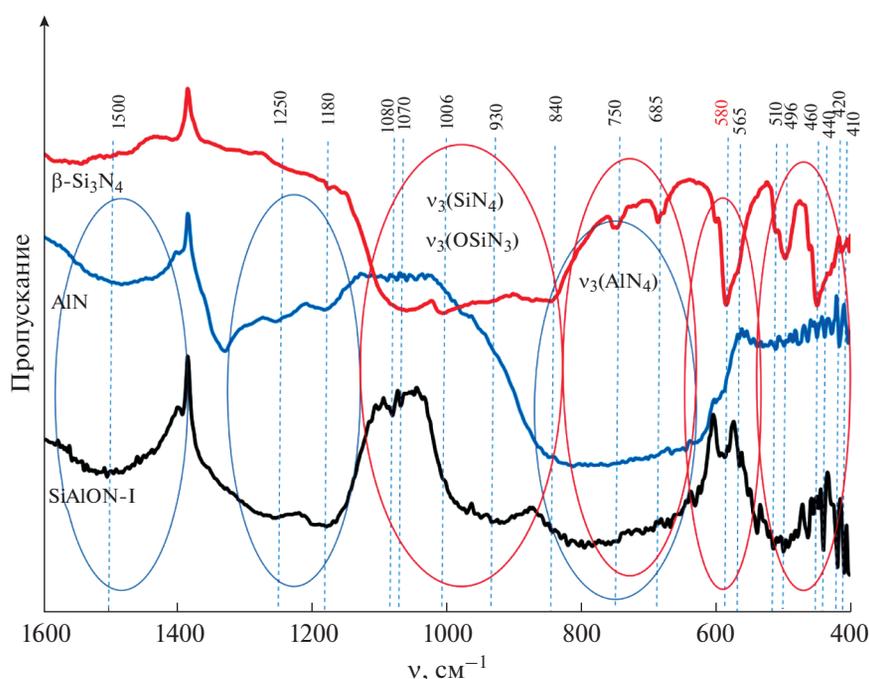


Рис. 7. Сравнительные ИК-спектры  $\text{SiAlON-I}$  и кристаллических ковалентных нитридов  $\text{AlN}$  и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полосы колебаний при  $\sim 1080$ – $1040$  и  $580$   $\text{cm}^{-1}$  указывают на аналогию строения сиалонов, полученных из разных исходных смесей  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Перегибы и расщепления на спектральных кривых в указанных областях можно объяснить понижением симметрии и образованием разных изоморфных модификаций тетраэдров  $\text{OSiN}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ ,  $\text{OAlN}_3$  и др. Малая интенсивность линий обусловлена, по-видимому, более слабыми колебаниями полиэдров в структуре сиалонов. Кроме того, интересным является тот факт, что ИК-спектры полученных сиалонов в некоторых диапазонах сопоставимы с ИК-спектром нитрида алюминия, подтверждая тем самым схожий структурный тип несмотря на то, что исходными веществами для получения служили разные исходные композиции, включая композицию на основе нитрида кремния и алюмозоля. Только в спектре нитрида алюминия присутствует одна широкая интенсивная полоса с максимумом при  $730$ – $750$   $\text{cm}^{-1}$ , а в спектре сиалонов наблюдается уменьшение ее интенсивности и присутствуют две широкие полосы с максимумами при  $930$  (свойственна нитриду кремния) и  $750$   $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные изоморфным замещением и связями  $\text{Si-N}$ ,  $\text{Si-O}$ ,  $\text{Al-N}$  и  $\text{Al-O}$  и отвечающие и нитриду алюминия, и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Заметные полосы с волновым числом  $980$  и  $940$   $\text{cm}^{-1}$  для сиалонов относятся, по данным [24], к колебательным модам искаженного тетраэдра  $\text{SiN}_4$ . Характеристические полосы связей  $\text{Si-N}$ , фиксируемые в области  $1080$ – $1040$   $\text{cm}^{-1}$ , у нитрида алюминия отсутствуют.

Следует отметить, что в алюмосиликатах (смешанных оксидах для  $\text{SiAlON-IV}$ ) и оксонитридных материалах, которые формируются в нашем случае из разных исходных смесей при обжиге в атмосфере азота, металл-кислородные, металл-азотные и смешанные металл-азот-кислородные полиэдры объединены в пространственную структуру и выделить в них валентные и деформационные колебания отдельных групп полиэдров достаточно проблематично. В структуре оксонитридов кремния и алюминия системы  $\text{Si-Al-O-N}$  не исключено образование различных комбинаций структурных элементов на основе тетраэдров  $\text{SiN}_4$  и  $\text{AlN}_4$ , в которых кремний может быть заменен на Al и наоборот, а азот на кислород.

Исходя из экспериментальных данных, можно заключить, что результаты ИК-спектроскопии коррелируют с заданным химическим составом заявленного сиалона  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , полученного из смесей разных компонентов, и представляют информацию, дополняющую данные рентгенофазового анализа. Оказалось, что ИК-спектры всех исследованных смесей чувствительны к измене-

ниям химического состава исходных композиций и формированию заданной кристаллической структуры сиалоновой фазы. Метод ИК-спектроскопии дает дополнительную информацию о фазовых превращениях в процессах азотирования молекулярным азотом разных исходных композиций с участием не только нитридов, но и высокодисперсных гидратированных оксидов, полученных золь-гель методом, за счет каталитического пиролитического разложения в атмосфере азота продуктов гидролиза алкоксидов металлов (кремния и алюминия), адсорбированных и хемосорбированных на поверхности частиц исходных высокодисперсных оксидов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00455а).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1614. [*Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1820. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120050> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20120053>
2. *Ивичева С.Н., Климашин А.А., Овсянников Н.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1077. [*Ivicheva S.N., Klimashin A.A., Ovsyannikov N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1183. <https://doi.org/10.1134/S003602362108009X> <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080092>
3. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1977. 88 с.
4. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. 412 с.
5. *Oyama Y., Kamigaito O.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. P. 1637. <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.1638>
6. *Jack K.H., Wilson W.I.* // Nature Phys. Sci. 1972. V. 238. P. 28. <https://doi.org/10.1038/physci238028a0>
7. *Ekström T., Nygren M.* // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. P. 259. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb08175.x>
8. *Самсонов Г.В.* Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969. 380 с.
9. *Nyquist R.A., Kagel R.O.* Infrared spectra of Inorganic compounds, 3800–45  $\text{cm}^{-1}$ , Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and organic salts, 4 Academic Press, San Diego-EUA. 1997.

10. Zhang Y., Binner J. // *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. V. 21. P. 803.  
<https://doi.org/10.1023/A:1015714212305>
11. Loghman-Estarki M.R., Davar F., Ghorbani S. et al. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 16861.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.180>
12. Власов А.Г., Флоринская В.А., Венедиктов А.А. и др. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Л.: Химия, 1972. 304 с.
13. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А. и др. // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 1. С. 82. [Zem-nukhova L.A., Panasenko A.E., Fedorishcheva G.A. et al. // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. № 1. P. 75.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14010205>
14. Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю. Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия. М.: Геологический факультет МГУ, 2008. 98 с.
15. Wanyika H., Gatebe E., Kioni P. et al. // *Afric. J. Pharmacy Pharmacology.* 2011. V. 5. P. 2402.  
<https://doi.org/10.5897/AJPP11.592>
16. Balasubramanian C., Bellucci S., Cinque G. et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2006. V. 33. P. 2905.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/33/S25>
17. Li J., Nakamura M., Shirai T. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. P. 937.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00767.x>
18. Theodossiu E., Bauman H., Matz W. et al. // *Phys. Status Solidi.* 2002. V. 194. P. 47.  
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200211\)194:1<47::AID-PSSA47>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200211)194:1<47::AID-PSSA47>3.0.CO;2-O)
19. Mazdiyasi K.S., Cooke C.M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1973. V. 56. P. 628.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12440.x>
20. Chaudhuri M., Dey R., Mitra M.K. et al. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. V. 13. P. 015002.  
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/015002>
21. Wang X.-J., Wang L., Takeda T. et al. // *Chem. Mater.* 2015. V. 2. P. 7689.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03252>
22. Busca G., Lorenzelli V., Baraton M.I. et al. // *J. Mol. Struct.* 1986. V. 143. P. 525.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(86\)85316-9](https://doi.org/10.1016/0022-2860(86)85316-9)
23. Кислый П.С., Посуныко Л.С., Малоголовец В.Г. // *Порошковая металлургия.* 1988. № 5. С. 83.
24. Antsiferov V.N., Gilev V.G., Karmanov V.I. // *Refract. Ind. Ceram.* 2003. V. 44. P. 108.
25. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>
26. Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Гильмутдинов Ф.З. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 8. С. 1044. [Kropacheva T.N., Gazizyanova A.R., Gil'mutdinov F.Z. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 8. P. 1150.  
<https://doi.org/10.1134/S2070205120030223>  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20080073>
27. Guillory W.A. // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. № 3. P. 1058.  
<https://doi.org/10.1063/1.430519>
28. Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 10. С. 1286. [Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 10. P. 1303.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618100157>  
<https://doi.org/10.1134/S0044457X1810015X>
29. Ипатьев В.Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. М.: Изд-во АН СССР, 1936. 779 с.
30. Ипатьев В.Н. Глинозем как катализатор в органической химии. Л., 1927. (совм. с Н.А. Орловым и А.Д. Петровым). Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. 1900–1933. М.–Л., 1936.

---

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

---

УДК 546.924+546.226-325

**ОБРАЗОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА ПЛАТИНЫ  
ИЗ ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТОВ(IV)**© 2022 г. Д. Б. Васильченко<sup>а</sup>, \*, В. Ю. Комаров<sup>а</sup>, С. В. Ткачев<sup>а</sup>, П. Е. Плюснин<sup>а</sup>, Е. Ю. Филатов<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: vasilchenko@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 23.06.2022 г.

После доработки 04.07.2022 г.

Принята к публикации 08.07.2022 г.

Разработан новый метод синтеза хлорида платины(IV), основанный на взаимодействии концентрированной серной кислоты (96 мас. %) с гексахлороплатинатами(IV) щелочных металлов при температуре 160°C. Показано, что выход хлорида платины ( $\alpha$ -PtCl<sub>4</sub>) составляет не менее 95%, а основными побочными продуктами, которые остаются в сернокислом растворе, являются хлороаква- и сульфатохлороаквакомплексы платины(IV). Полученное соединение  $\alpha$ -PtCl<sub>4</sub> детально изучено при помощи рентгенодифрактометрического фазового и термогравиметрического анализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (на ядрах <sup>195</sup>Pt с вращением под магическим углом) и методом комбинационного рассеяния.

*Ключевые слова:* платина, хлорокомплексы, хлориды, серная кислота

DOI: 10.31857/S0044457X22601018

**ВВЕДЕНИЕ**

Бинарные галогениды платины находят широкое применение в катализе и для приготовления наночастиц платины [1–8] и, кроме того, потенциально могут быть использованы для синтеза различных соединений платины.

Первым из галогенидов платины был получен хлорид платины(IV) который, по методу Нортон, образовывался в процессе разложения хлороплатината(IV) серебра [9]. Подробная хронология развития методов синтеза хлорида платины дана в работе Курнакова и Никитиной [10]. Современные методы получения бинарных галогенидов платины сопряжены с использованием приемов высокотемпературного ампульного синтеза или проведением реакций галогенирования и дегидратации в токе газообразного галогена или галогеноводорода соответственно. Такие “термические” подходы для синтеза являются трудоемкими и сложно масштабируемыми, однако в отсутствие альтернативы широко применяются на практике (метод, предложенный Нортон, также зачастую неприемлем, поскольку продукт неизбежно загрязняется серебром и, кроме того, требует сушки в специальных условиях). В частности, данные методы использовались при исследовании структуры хлоридов платины, а также их термодинамических характеристик [11–15]. Расширение арсенала методов для синтеза таких

простых соединений платины, как бинарные галогениды, в частности хлориды, является не только интересной задачей для академической науки, но и непосредственным образом связано с их практическим применением в синтезе комплексных соединений платины и приготовлении каталитических систем на основе этого металла.

Данная работа является следствием нашего интереса к изучению поведения соединений платины в растворах минеральных оксокислот [16–21]. Сернокислые растворы различных соединений платины, в том числе хлорокомплексов, представляют интерес в связи с недавно обнаруженным каталитическим действием таких систем в реакции активации метана (с образованием метил- и диметилсульфата) [22–24].

В ходе проводимых исследований нами обнаружено, что взаимодействие гомолептических хлорокомплексов платины(IV) с концентрированной серной кислотой приводит к образованию хлорида платины(IV). В результате более детального исследования, представленного в настоящей работе, был разработан подход к получению данного тетрахлорида в чистом виде с использованием истрахлорида растворных методов, а также проведено всестороннее изучение указанного соединения с помощью набора физико-химических методов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Гексахлороплатинаты калия и аммония были получены из платинохлористоводородной кислоты (39.1 мас. % Pt, ОАО “Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова”) путем осаждения насыщенным водным раствором хлорида калия или аммония соответственно. Полученные осадки отделяли фильтрованием, промывали водой и ацетоном, высушивали вначале в токе воздуха, а затем в вакууме (10 мбар) при температуре 100°C. Гексахлороплатинат натрия ( $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) получали медленным испарением водного раствора, содержащего платинохлористоводородную кислоту и хлорид натрия в мольном соотношении 1 : 2. Для приготовления растворов использовали серную кислоту (ос. ч., АО “ЛенРеактив”) с концентрацией 96 мас. %.

**Синтез  $\alpha\text{-PtCl}_4$ .** Суспендировали 1.00 г  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  в 25 мл серной кислоты (96%). Полученную суспензию нагревали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке, снабженной программируемым нагревателем с внешней термопарой в кварцевой рубашке. Температуру суспензии поддерживали в диапазоне  $160 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. В ходе протекания реакции исходный желтый цвет суспензии изменялся на оранжевый, затем на темно-коричневый. Осадок отделяли фильтрованием на пористом стеклянном фильтре, промывали последовательно серной кислотой (96%) и диэтиловым эфиром, сушили в токе сухого воздуха или азота. Выход составил 92% (0.64 г).

	Pt	Cl
Найдено, %:	57.3;	41.1.
Для $\text{Cl}_4\text{Pt}$ вычислено, %:	57.91;	42.09.

**Оборудование и методы.** Содержание платины в образцах определяли весовым методом. Для этого пробу помещали в кварцевую лодочку и проводили ее термическое разложение в токе водорода при 500°C в проточном кварцевом реакторе (1 ч, скорость нагрева 10 град/мин). Охлаждение пробы до комнатной температуры проводили в токе инертного газа (аргон, ос. ч.). Изменения массы фиксировали на аналитических весах (AND HR-150AG) с точностью 0.1 мг.

Содержание хлора в образцах определяли потенциометрическим методом после их обработки водным раствором гидразина и отделения осадка металлической платины; концентрацию хлорид-ионов в полученных растворах устанавливали с помощью потенциометра ТАН-2 и хлорид-селективного электрода ЭЛИС-131.

Рентгенодифрактометрическое исследование образцов синтезированных соединений проводили на дифрактометре ДРОН-РМ4 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор  $d_{001} = 3.345 \text{ \AA}$ ,

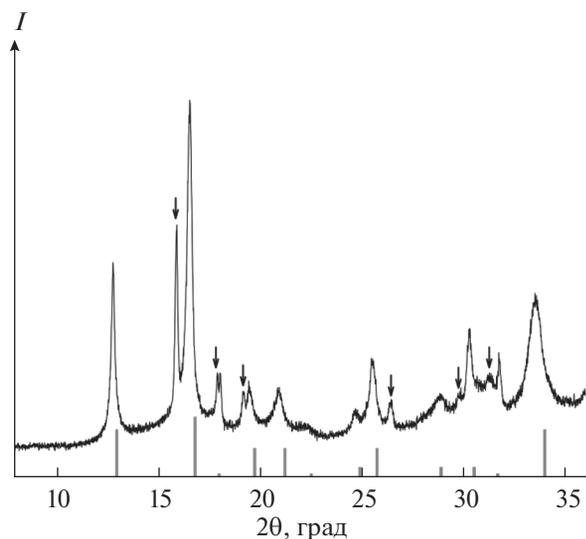
комнатная температура). Образцы готовили растиранием в агатовой ступке с добавлением гептана. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной ~100 мкм. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ( $a = 5.4309 \text{ \AA}$ ), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме ( $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $60^\circ$ .

Эволюцию дифрактограмм хлорида платины(IV) вследствие гидратации регистрировали *in situ* на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, комнатная температура, относительная влажность 30%) с использованием энергодискриминирующего однокоординатного детектора LYNXEYE XE-T. Порошок исследуемого вещества, смоченного гептаном, без предварительного растирания наносили по возможности ровным тонким слоем на низкофоновую подложку из монокристалльного кремния. Регистрацию единичной дифрактограммы проводили в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $60^\circ$  (шаг интегрирования  $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ , интегральное время регистрации 9.6 с/шаг) в течение 270 с.

Спектры ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  в растворе регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE 500 на частоте 107.5 МГц при температуре 25°C в ампулах диаметром 5 мм. Параметры эксперимента:  $90^\circ$ -импульс возбуждения длительностью 15 мкс, время сбора данных 0.1 с с задержкой между импульсами 0.7 с, суммировано 4100 накоплений в спектральном окне 67 кГц (620 м.д.).

Спектры ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  твердых образцов с вращением под “магическим” углом (ЯМР ВМУ) записывали на спектрометре Bruker AVANCE 500 на частоте 107.5 МГц в 4 мм-роторах из диоксида циркония. Скорость вращения образцов составляла 9000 об/с, для определения положения центрального сигнала дополнительно записывали спектры при скорости вращения 7000 и 10000 об/с. Использовали  $90^\circ$ -импульсы длительностью 17 мкс, задержка между импульсами равнялась 60 с. Ширина развертки составляла 163 кГц. Для спада свободной индукции записывали 32 тысячи точек. За 18 ч регистрировали 1100 накоплений спектра. При обработке спектра применяли экспоненциальное умножение с параметром уширения 100 Гц. В качестве внешнего эталона использовали 1.2 моль/л раствор  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  в  $\text{D}_2\text{O}$ , при этом положение сигнала аниона  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в таком растворе было принято за начало отсчета (0 м.д.). Обработку данных ЯМР ВМУ проводили при помощи программного обеспечения Dmfit [25].

Спектры комбинационного рассеяния записывали с помощью спектрометра LabRAM HR Evolution (Horiba). Возбуждение осуществляли



**Рис. 1.** Дифрактограмма продукта взаимодействия  $K_2[PtCl_6]$  с концентрированной кислотой при  $220^\circ C$  в течение 2 ч. В нижней части графика представлены штрихдифрактограммы  $\alpha$ - $PtCl_4$  из базы данных PDF-2. Стрелками отмечены рефлексы, относящиеся к фазе X.

излучением встроенного аргонового ( $Ar^+$ ) лазера с длиной волны 514 нм. Мощность лазера на поверхности образца составляла  $\sim 0.2$  мВт. Спектры при комнатной температуре были получены в геометрии обратного рассеяния с помощью микроскопа. Лазерный луч был сфокусирован на пятне диаметром 2 мкм с помощью объектива LMP1an FL 50x/0.50 Olympus. Спектральное разрешение составляло  $3\text{ см}^{-1}$ .

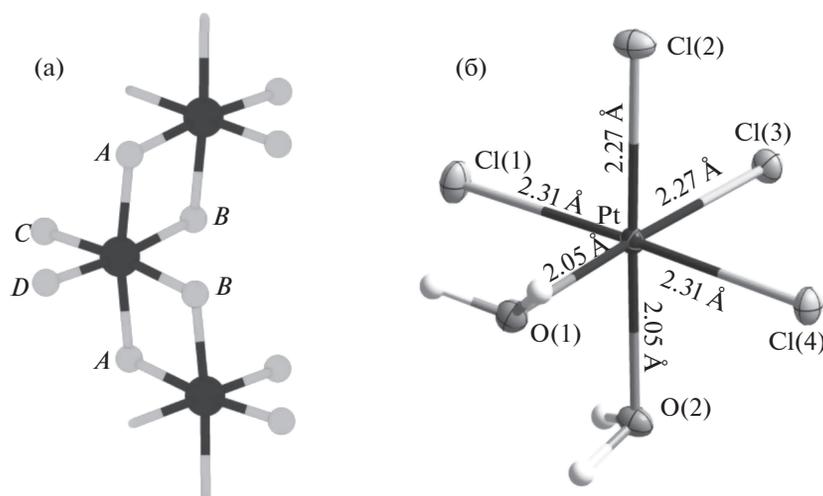
Термогравиметрический анализ (ТГ) проводили на приборе TG 209 F3 Tarsus® фирмы Netzsch в атмосфере гелия при скорости потока газа

30 мл/мин. Использовали тигли из  $Al_2O_3$ , скорость нагрева 10 град/мин. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью стандартного пакета программ Proteus analysis [26].

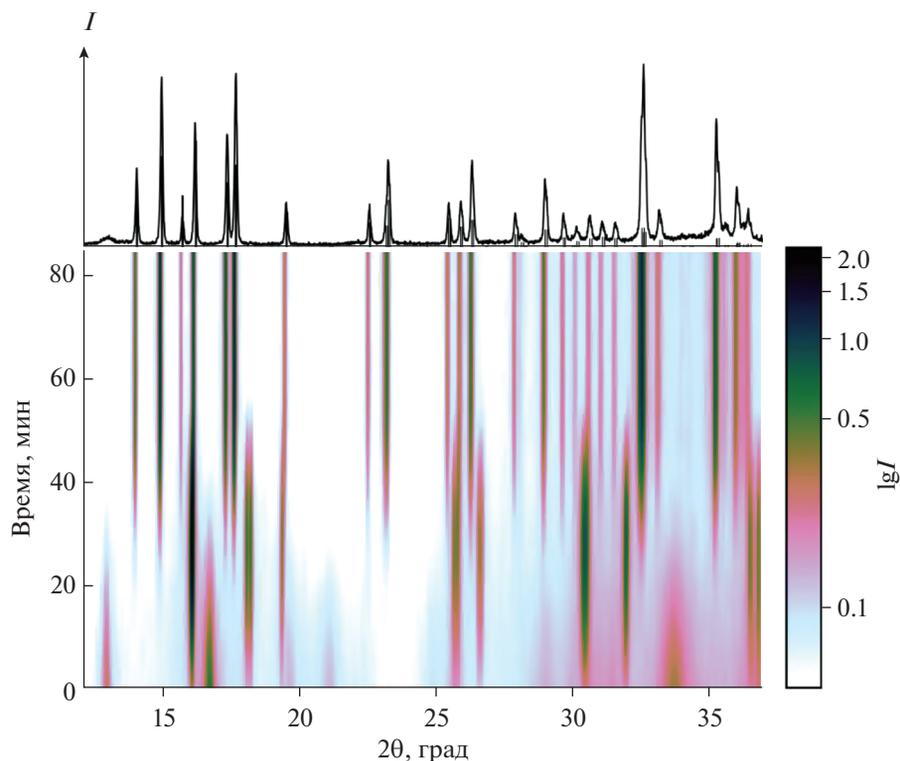
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При суспендировании мелкодисперсного порошка соли  $K_2[PtCl_6]$  в концентрированной серной кислоте ( $C(K_2[PtCl_6]) = 40$  г/л) при комнатной температуре в течение 24 ч визуально не наблюдается существенных изменений. Нагревание полученной суспензии при температуре  $>130^\circ C$  приводит к постепенному изменению ее цвета со светло-желтого на оранжевый, а затем на темно-коричневый (рис. S1). В течение первого часа в суспензии наблюдается интенсивное выделение газа ( $HCl$ ). При температуре  $160^\circ C$  процесс завершается за 3 ч (полноту контролировали по исчезновению желтого окрашивания маточного раствора). После охлаждения осадок темно-коричневого цвета может быть легко отделен фильтрованием, отмыт от серной кислоты диэтиловым эфиром и высушен. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), порошок представляет собой хлорид платины(IV) в  $\alpha$ -модификации (рис. 2a), основываясь на номенклатуру, предложенную в работе [15], с примесью неизвестной фазы (X).

Снижение концентрации  $K_2[PtCl_6]$  в исходной суспензии до 2 г/л и меньше приводит к тому, что первоначально при нагревании происходит полное растворение соли, а процесс образования хлорида платины протекает из образовавшегося раствора. При использовании в качестве стартовых реагентов платинохлористоводородной кислоты или ее натриевой соли ( $Na_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ )



**Рис. 2.** Фрагмент полимерной структуры  $\alpha$ - $PtCl_4$  (a) и строение комплексной частицы *cis*- $[Pt(H_2O)_2Cl_4]$  в гидрате *cis*- $[Pt(H_2O)_2Cl_4] \cdot 3H_2O$  (б).



**Рис. 3.** Изменение профиля дифрактограммы для продукта взаимодействия  $K_2[PtCl_6]$  с серной кислотой при хранении его на воздухе. Дифрактограмма в верхней части рисунка соответствует однофазному продукту — *цис*- $[Pt(H_2O)_2Cl_4] \cdot 3H_2O$  (теоретическая штрихдифрактограмма рассчитана по данным [29]).

наблюдается образование идентичных продуктов. Тем не менее наибольшее внимание в данной работе было уделено исследованию именно калийной соли, поскольку она ввиду низкой растворимости удобна при гравиметрическом осаждении платины и может применяться для аффинажа небольших партий платины в лаборатории.

Следует отметить, что растворимость гидросульфата калия в концентрированных растворах серной кислоты достаточно высока (~40 мас. %  $KHSO_4$  растворяется в 98%-ной серной кислоте) [27]. По этой причине не происходит загрязнения образующегося продукта гидросульфатом калия, что подтверждают также данные рентгенофазового анализа. Гравиметрическим методом (осаждение сульфата бария) было установлено, что содержание серной кислоты в полученном продукте не превышает 1 мас. %. Увеличение температуры серной кислоты до  $200^\circ C$  незначительно ускоряет процесс, однако, как отмечено в работе [28], в таких условиях и при более высокой температуре происходит восстановление катионов Pt(IV) и образование низковалентных хлоридов платины. Таким образом, оптимальная температура для проведения реакции лежит в диапазоне  $150\text{--}180^\circ C$ .

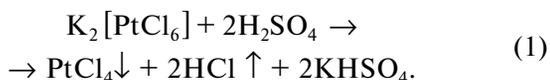
Соотношение интенсивностей рефлексов  $\alpha\text{-PtCl}_4$  и фазы X меняется от синтеза к синтезу, однако варьирование времени термической обработки  $K_2[PtCl_6]$  в серной кислоте от 1 до 10 ч не приводит к получению однофазного продукта. Порошки продукта реакции обладают высокой гигроскопичностью и могут храниться только в герметично закрытых емкостях либо в эксикаторе над осушающими реагентами. Хранение продукта ( $\alpha\text{-PtCl}_4 + X$ ) на воздухе приводит к быстрому росту интенсивности рефлексов X, при этом рефлексы  $\alpha\text{-PtCl}_4$  исчезают (рис. 3). Дальнейшее выдерживание вещества на воздухе приводит к исчезновению рефлексов X и образованию хорошо окристаллизованного гидрата *цис*- $[Pt(H_2O)_2Cl_4] \cdot 3H_2O$ .

В ходе продолжительного хранения при повышенной влажности наблюдали формирование отдельных монокристаллов (0.5–1 мм) данного гидрата непосредственно в массе порошка  $\alpha\text{-PtCl}_4$ . Образование гидрата состава  $PtCl_4 \cdot 5H_2O$  впервые наблюдал первооткрыватель хлорида платины Norton [9], позднее равновесия в системе  $PtCl_4\text{--}H_2O$ , в том числе образование различных гидратов  $PtCl_4 \cdot xH_2O$ , были подробно описаны авторами [10]. Кристаллическая структура *цис*- $[Pt(H_2O)_2Cl_4] \cdot 3H_2O$  (при комнатной температуре) была установлена в работе [29] (рис. 26), где

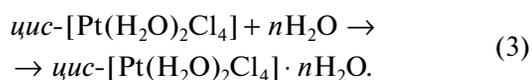
данное соединение получено из водного раствора гексахлороплатиновой кислоты. Следует обратить внимание на то, что в названии короткого сообщения [29] авторы ошибочно обозначили полученное соединение как *транс*-[Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] · 3H<sub>2</sub>O, в то время как кристаллографические данные представлены именно для *цис*-изомера. Для выращенных кристаллов [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] · 3H<sub>2</sub>O нами определены структурные модели при 80 и 150 К, а полученные данные депонированы в Кембриджском банке данных под номерами 2180461 и 2180462 соответственно (данные доступны по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

На основании представленных фактов можно утверждать, что продукт X является диаквакомплексом *цис*-[Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] либо его моно- или дигидратом и образуется в результате гидратации α-PtCl<sub>4</sub> за счет воды, содержащейся в серной кислоте, а также в диэтиловом эфире, используемом при промывании вещества. Обезвоживание в вакуум-эксикаторе (над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) тригидрата *цис*-[Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] · 3H<sub>2</sub>O, полученного в ходе процесса гидратации α-PtCl<sub>4</sub>, приводит к образованию продукта, положение рефлексов на дифрактограмме которого совпадает с таковым для продукта X (рис. S2 в приложении), что подтверждает предложенную гипотезу. Следует отметить, что, согласно гравиметрическому анализу, продукт гидратации α-PtCl<sub>4</sub> на воздухе соответствует формуле [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] · 3H<sub>2</sub>O, в то время как продукт его дегидратации в вакууме наилучшим образом соответствует формуле безводного комплекса [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (рис. S3 в приложении). Параметры элементарной ячейки продукта X проиндцированы по положению максимумов основных пиков до 35° 2θ и уточнены методом Паули с использованием программы TOPAS-Academic V6 [30]. Дифракционные пики могут быть описаны в моноклинной C-решетке с параметрами  $a = 9.7957(6)$ ,  $b = 9.2119(7)$ ,  $c = 6.9347(5)$  Å,  $\beta = 134.598(2)^\circ$ ,  $V = 445.58(6)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр. C2/m или ее подгруппы.

Таким образом, процесс, протекающий при взаимодействии K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] с серной кислотой, можно представить в виде следующего уравнения реакции:



Продукт X образуется вследствие частичной гидратации хлорида платины(IV) в процессе отделения, промывания и сушки осадка:



Подход, предложенный в данной работе для получения тетрахлорида платины α-PtCl<sub>4</sub>, является новым, однако следует упомянуть, что в ранних работах по приготовлению этого соединения указывалась возможность синтеза безводного хлорида путем сушки его гидратов в эксикаторе над серной кислотой [31]. Кроме того, сходный результат был продемонстрирован при взаимодействии H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] · nH<sub>2</sub>O с SOCl<sub>2</sub>, при этом, однако, образовывался рентгеноаморфный PtCl<sub>4</sub>, а при добавлении в раствор солей [Q]Cl (Q = TBA<sup>+</sup>, PPN<sup>+</sup>) кристаллизовались соли с полиядерными анионами [Q][Pt<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>] или [Q]<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] [32]. Можно предположить, что подобные полиядерные комплексы могут выступать в качестве промежуточных форм платины в реакции (1) при образовании хлорида платины(IV) в сернокислом растворе.

Как было указано во введении, различные соединения платины, включая хлорокомплексы, в концентрированной серной кислоте проявляют высокую активность в процессах активации метана. В этой связи интересным представляется исследование форм платины, существующих в таких средах. Маточный раствор, образующийся после нагревания K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] в концентрированной серной кислоте и отделения тетрахлорида платины, представляет в этой связи особый интерес, поскольку является по своей сути насыщенным раствором таких комплексных форм и благодаря достаточно высокой концентрации платины (5–10 ммоль/л) может быть исследован методом ЯМР на ядрах <sup>195</sup>Pt.

В спектре <sup>195</sup>Pt ЯМР маточного раствора обнаруживаются три сигнала в диапазоне 1500–2000 м.д. (рис. 4), других сигналов при сканировании области от 0 до 4000 м.д. не обнаружено. Сигнал при 1540 м.д. на основании литературных данных может быть однозначно отнесен к комплексному катиону [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup> граневого строения [33]. В подтверждение этому (при ближайшем рассмотрении) данный сигнал обнаруживает тонкую структуру из четырех сигналов, обусловленную четырьмя возможными изотопологами [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(<sup>35</sup>Cl)<sub>3-n</sub>(<sup>37</sup>Cl)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> (n = 0–3) [33, 34].

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов с достаточной точностью согласуется с теоретически ожидаемым распределением, рассчитанным на основании вероятностей обнаружения соответствующих изотопологов исходя из природного соотношения для изотопов хлора — 35 и 37 (табл. 1). Два других сигнала расположены в сильном поле относительно сигнала *гран*-[Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, однако, судя по их положению (1749 и 1978 м.д.), они не могут быть отнесены к дихлоридным комплексам [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (2133 (*цис*-) и 2200 (*транс*-) м.д. по данным [33]). Более

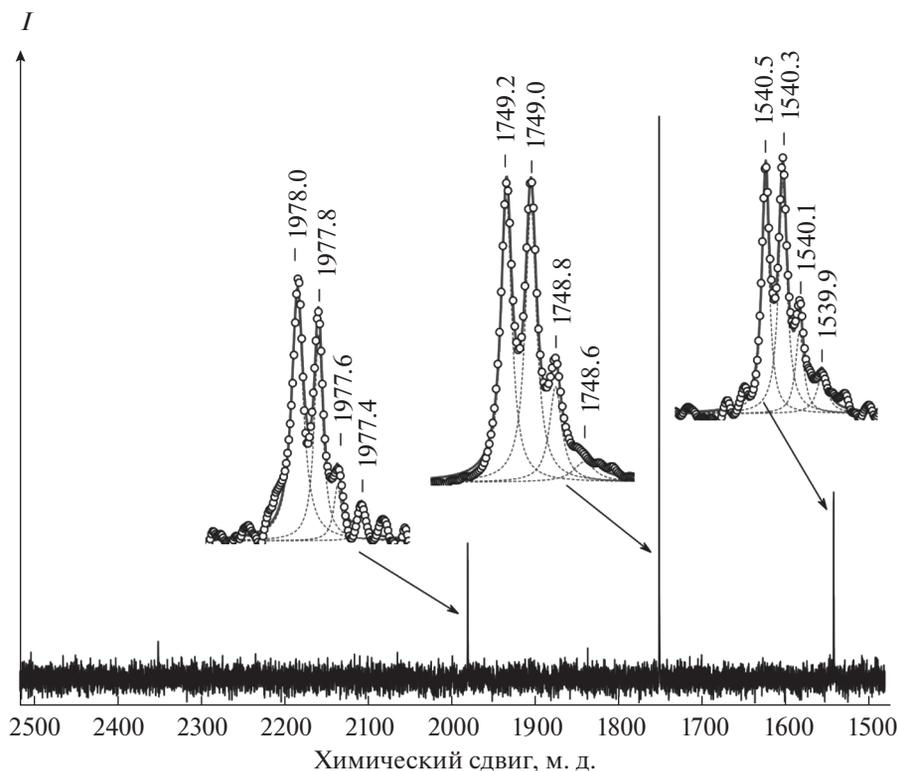


Рис. 4. Спектр ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$ , записанный для маточного раствора, после синтеза  $\alpha\text{-PtCl}_4$  из  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  в концентрированной серной кислоте (96 вес. %). На вставках показана тонкая структура сигналов, отмеченных стрелками.

того, оба сигнала имеют ту же тонкую структуру, что и сигнал  $\text{гран-}[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^+$ , свидетельствующую о наличии в их составе трех хлоридных лигандов. На основании этих данных, а также учитывая среду проведения реакции, можно предположить, что указанные сигналы относятся к сульфатокomплексам (или гидросульфатокomплексам) платины(IV) состава  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)\text{Cl}_3]^-$  и  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_3]^{3-}$ . Принимая во внимание регулярное расположение сигналов (с интервалом  $\sim 220 \pm 10$  м.д.), следует полагать сохранение граневого расположения хлоридных лигандов. Предложенное отнесение косвенно подтверждает тот факт, что при добавлении небольшого количества воды в маточный раствор происходит перераспределение интенсивностей обозначенных сигналов со смещением их центра масс в сторону сигнала  $\text{гран-}[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^+$ . Образование комплексов  $[\text{PtL}_3\text{Cl}_3]$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}$ ) именно граневого строения обусловлено, по всей видимости, большим *транс*-влиянием хлоридных лигандов по сравнению с аквалигандами и оксо-анионами.

Полученный результат интересно проанализировать в свете структуры возможных продуктов сольволитического расщепления  $\alpha\text{-PtCl}_4$ . Полимерная структура данного хлорида состоит из цепочек октаэдров  $\text{PtCl}_6$ , соединенных по граням

мостиковыми хлоридными лигандами (рис. 2а). Сольволиз такого полимера должен приводить к образованию набора комплексов платины(IV)  $[\text{PtL}_n\text{Cl}_{6-n}]$ , где L – молекула растворителя или сопряженное ей основание. Предполагая, что направление разрыва связей Pt–Cl для лигандов, обозначенных А и В, является равновероятным, а хлоридные лиганды С и D не подвергаются замещению ( $n \leq 4$ ), можно построить статистическую модель для вероятности обнаружения продуктов  $[\text{PtL}_n\text{Cl}_{6-n}]$  в растворе (рис. 5а).

Спектр ЯМР подкисленного водного раствора  $\alpha\text{-PtCl}_4$  ( $\text{HClO}_4$  0.1 М) представлен на рис. 5а. Наблюдаемая картина достаточно хорошо согласуется с предложенной статистической моделью гидролитического расщепления полимерных цепей  $\{\text{PtCl}_4\}$  (рис. 5б), однако при этом все же наблюдается существенное преобладание *цис*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ , что, по всей видимости, связано с наличием небольшой примеси этого комплекса в исходном хлориде (см. выше о продукте X).

Поскольку сведения о спектральных и других характеристиках тетрахлорида платины весьма неполны, нами проведено исследование свежеприготовленных образцов  $\alpha\text{-PtCl}_4$  доступным для нас арсеналом методов. Твердотельный ЯМР-спектр образца  $\alpha\text{-PtCl}_4$ , записанный на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  с

**Таблица 1.** Распределение интегральных интенсивностей сигналов изотопологов  $^{35/37}\text{Cl}$ , наблюдаемое для сигналов аквахлоросульфатных комплексов в маточном растворе после отделения хлорида платины(IV). Теоретически ожидаемое соотношение, рассчитанное для природного содержания изотопов  $^{35/37}\text{Cl}$ , представлено в отдельной колонке

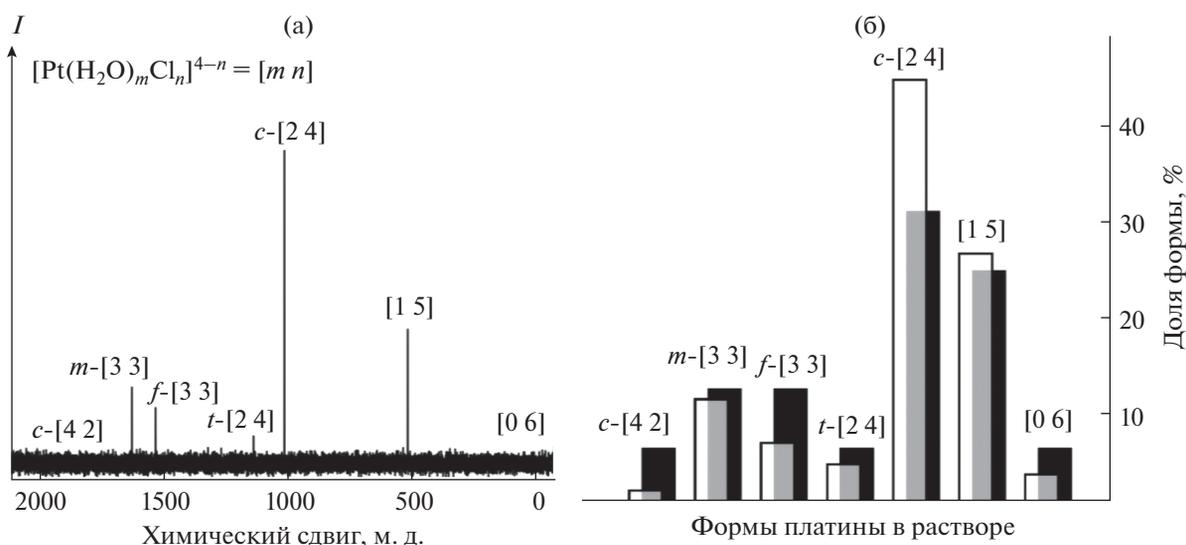
Изотополог	Относительная интенсивность, %			
	расчет	эксперимент		
		$L = (\text{H}_2\text{O})_3$ (1540 м.д.)	$L = (\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)$ (1749 м.д.)	$L = (\text{H}_2\text{O})(\text{HSO}_4)_2$ (1978 м.д.)
$[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_3\text{L}]^+$	43.50	35 ( $\pm 8$ )	38 ( $\pm 5$ )	50 ( $\pm 8$ )
$\text{Pt}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{ClL}]^+$	41.73	50 ( $\pm 8$ )	48 ( $\pm 5$ )	40 ( $\pm 8$ )
$[\text{Pt}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2\text{L}]^+$	13.35	10 ( $\pm 3$ )	11 ( $\pm 2$ )	8 ( $\pm 3$ )
$[\text{Pt}^{37}\text{Cl}_3\text{L}]^+$	1.42	3 ( $\pm 2$ )	3 ( $\pm 2$ )	2 ( $\pm 2$ )

применением вращения под магическим углом, а также симулированный спектр, полученный при помощи программы dmfit, приведены на рис. 6.

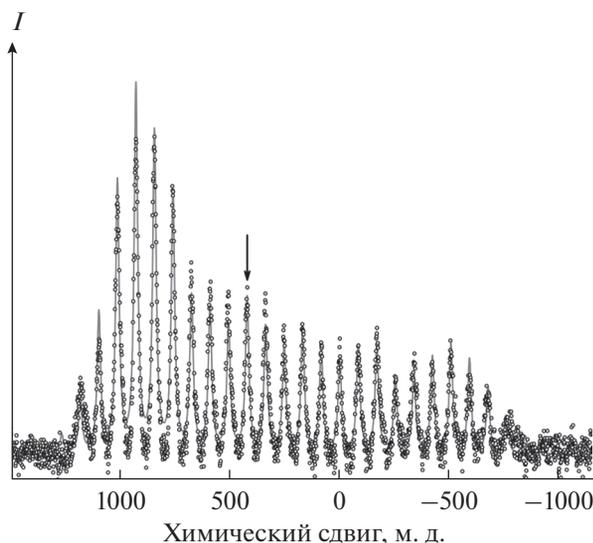
Анализ профиля спектра (форма и интенсивности сателлитов вращения) позволил определить главные значения тензора химического сдвига ( $\delta_{11}$ ,  $\delta_{22}$ ,  $\delta_{33}$ ) и рассчитать величины параметров анизотропии ( $\delta_{\text{aniso}} = \delta_{33} - \delta_{\text{iso}}$ , где  $\delta_{\text{iso}} = 1/3(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$ ) и асимметрии магнитного экранирования ( $\eta = \delta_{22} + \delta_{11}/\delta_{\text{aniso}}$ ):  $\delta_{\text{iso}} = 401.7$  м.д.,  $\delta_{11} = -826.2$  м.д.,  $\delta_{22} = 892.9$  м.д.,  $\delta_{33} = 1138.5$  м.д.,  $\delta_{\text{aniso}} = 763.8$  м.д.,  $\eta = 0.13$ . Несимметричная форма тензора химического сдвига ( $\eta = 0.13$ ) свидетельствует об искажении октаэдрической геомет-

рии полиэдров  $\text{PtCl}_6$  в цепочках  $\{\text{PtCl}_4\}_n$ . Положение изотропной линии (401.7 м.д.) заметно сминуто в область слабого поля по сравнению с положением резонансного сигнала для анионов  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ , что свидетельствует о достаточно сильном дезэкранировании ядер платины-195 в тетрахлориде.

Спектр комбинационного рассеяния для свежеприготовленного образца  $\alpha\text{-PtCl}_4$  демонстрирует значительно более сложную картину по сравнению со спектром исходной соли  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  (рис. 7). Используя нормально-координатный анализ, проведенный для изоструктурного хлорида циркония(IV) [35], а также опираясь на поло-



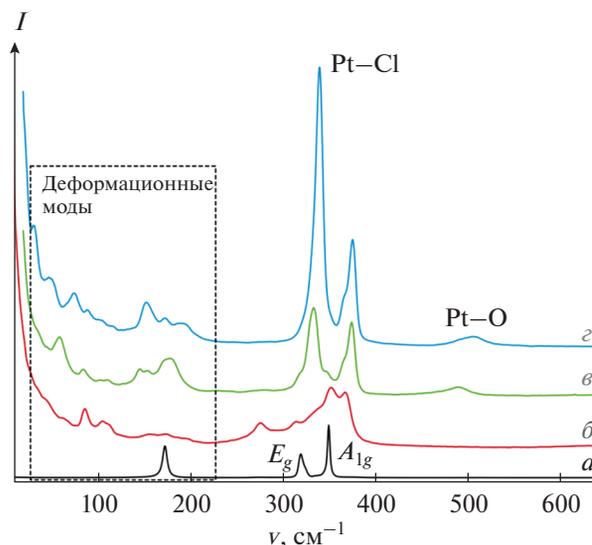
**Рис. 5.** Спектр  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР раствора  $\alpha\text{-PtCl}_4$  в  $0.1\text{M HClO}_4$  ( $C_{\text{Pt}} = 0.05\text{ M}$ ) (а) и экспериментально наблюдаемое распределение платины по комплексным формам  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{4-n}$ , найденное из величин интегральных интенсивностей сигналов в спектре А (белые столбцы); теоретически рассчитанные вероятности образования форм  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{4-n}$  при гидролизе  $\alpha\text{-PtCl}_4$  (черные столбцы) (б).



**Рис. 6.** Твердотельный спектр  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР ВМУ для образца  $\alpha\text{-PtCl}_4$  (точки) и соответствующий ему теоретический спектр (сплошная линия), смоделированный в программе dmfit (параметры модели приведены в тексте). Скорость вращения 9000 об/с; положение изотропной линии показано стрелкой.

жение полос для аниона  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , группу сигналов в диапазоне  $450\text{--}250\text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям фрагментов  $\{\text{PtCl}_2(\mu\text{-Cl}_4)\}$  с точечной симметрией  $C_{2h}$  ( $3A_g + 3B_g$ ), в то время как полосы, расположенные в низкочастотной области ( $250\text{--}50\text{ см}^{-1}$ ), относятся к деформационным ( $3A_g + 3B_g$ ) и внешним (решеточным) колебаниям ( $A_g + 2B_g$ ). В спектре совершенно отчетливо наблюдаются пять полос в диапазоне  $450\text{--}250\text{ см}^{-1}$  и до восьми полос в низкочастотной области. Остальные ожидаемые полосы, по всей видимости, имеют невысокую интенсивность, вследствие чего скрыты более интенсивными сигналами.

При хранении образцов полученного  $\alpha\text{-PtCl}_4$  на воздухе наблюдается резкое изменение спектров КР: появляется широкий сигнал при  $500\text{ см}^{-1}$ , в диапазоне  $400\text{--}300\text{ см}^{-1}$  появляются два новых сигнала и со временем становятся доминирующими по интенсивности, в то время как интенсивность полос, относящихся к фазе  $\alpha\text{-PtCl}_4$ , падает. В низкочастотной области спектра также происходят значительные изменения его профиля с появлением интенсивных полос в диапазоне  $250\text{--}150\text{ см}^{-1}$  (рис. 7). Указанные изменения согласуются с приведенными выше данными РФА, свидетельствующими о постепенном гидролитическом расщеплении хлорида  $\alpha\text{-PtCl}_4$  при действии паров воды из окружающего воздуха с образованием  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$  и его гидратов. В этом свете формирующаяся полоса при  $500\text{ см}^{-1}$  может

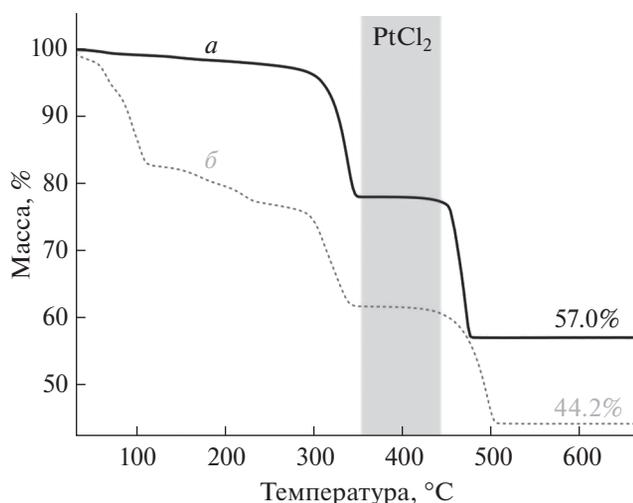


**Рис. 7.** Спектры комбинационного рассеяния соли  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  (а), свежеприготовленного образца  $\alpha\text{-PtCl}_4$  (б) и этого же вещества после выдерживания его на воздухе (ОВ = 30%) в течение 15 мин (в) и 1 ч (з) соответственно.

быть отнесена к валентным колебаниям связей  $\text{Pt}\text{--}\text{O}$  в полиэдре  $\{\text{PtO}_2\text{Cl}_4\}$ , а интенсивные полосы при  $380$ ,  $370$  и  $340\text{ см}^{-1}$  — к валентным колебаниям связей  $\text{Pt}\text{--}\text{Cl}$  (три из четырех ожидаемых мод  $2A_1, B_1, B_2$ ) [36].

Несмотря на то, что термодинамические характеристики хлоридов платины были изучены достаточно подробно [11–15], в литературе отсутствуют данные об их термической стабильности, полученные непосредственно методом термогравиметрии. ТГ-кривые хлорида платины, полученного описанным в работе методом (свежеприготовленный препарат), и гидрата  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  представлены на рис. 8. Интенсивное термическое разложение хлорида  $\alpha\text{-PtCl}_4$  в инертной атмосфере (He) начинается при  $\sim 250^\circ\text{C}$ . Небольшая потеря массы ( $\sim 2\%$ ), происходящая при меньших температурах, связана с наличием незначительного количества воды в образце (расчитанный состав  $\text{PtCl}_4 \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$ ). Первая ступень потери массы ( $350\text{--}450^\circ\text{C}$ ) соответствует образованию хлорида  $\text{PtCl}_2$  (78.0% найдено, 77.50% рассчитано). При более высокой температуре происходит полное разложение хлорида с образованием металлической платины. Ступень, соответствующая промежуточной фазе состава  $\text{PtCl}_3$ , о которой сообщалось ранее [11, 12], в условиях эксперимента не обнаруживается.

При термическом разложении  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  потеря молекул воды гидратом начинается уже при комнатной температуре. В две хорошо различимые ступени удаляется кристаллизаци-



**Рис. 8.** Термогравиметрические кривые свежеприготовленного образца  $\alpha$ -PtCl<sub>4</sub> (a) и гидрата [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] · 3H<sub>2</sub>O (б), полученного выдерживанием  $\alpha$ -PtCl<sub>4</sub> на воздухе ( $21 \pm 1^\circ\text{C}$ , ОВ = 100%) в течение 2 сут. Атмосфера – He (30 мл/мин), скорость нагрева – 10 град/мин. Серым цветом отмечена температурная область существования хлорида платины(II).

онная (до 120°C) и координированная вода (120–250°C). Небольшое завышение массы по сравнению с рассчитанной для ступени, соответствующей образованию PtCl<sub>2</sub>, может свидетельствовать о частичном сохранении платиной степени окисления 4+ за счет образования оксихлоридов или оксидов в качестве побочного продукта разложения [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. В целом процесс разложения после удаления воды из гидрата [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] · 3H<sub>2</sub>O, включая температурные интервалы, происходит идентично описанному выше термолизу хлорида  $\alpha$ -PtCl<sub>4</sub> и протекает через стадию образования устойчивого PtCl<sub>2</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенной работы установлено, что при обработке хлороплатинатов(IV) или гексахлороплатиновой кислоты концентрированной серной кислотой при температурах выше 130°C происходит практически количественное образование хлорида платины(IV) за счет удаления хлороводорода в газовую фазу. Предложенный метод не только непосредственно является методом приготовления хлорида платины(IV), но и представляется удобным одностадийным способом перевода малорастворимых солей типа A<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] (A = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) в растворимую форму.

Чрезвычайно интересными являются детали механизмы формирования полимерной структуры тетрахлорида платины из анионов [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в серно-кислом растворе, а также селективного образова-

ния *цис*-[Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] при разрушении  $\alpha$ -PtCl<sub>4</sub> парами воды. Оба этих процесса могут стать предметом отдельных сфокусированных исследований.

Следует также отметить, что обработка концентрированной серной кислотой хлорометаллатов может быть удобным способом получения хлоридов других переходных металлов. Наши предварительные эксперименты показывают такую возможность для гексахлорородатов(III) и гексахлороосматов(IV), однако образующиеся продукты являются рентгеноаморфными, и для подтверждения данной гипотезы и анализа продуктов требуется привлечение более широкого спектра физических методов исследования, что будет сделано в наших последующих работах.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят д. х. н. Б.А. Колесова за помощь в регистрации спектров комбинационного рассеяния.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 21-73-10038).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601018>

**Рис. S1.** Фотографии, демонстрирующие изменения цвета суспензии K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] в концентрированной серной кислоте в процессе нагревания при температуре 160°C.

**Рис. S2.** Дифрактограммы (a) продукта обработки K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] в концентрированной серной кислоте при температуре 160°C; (b) продукта дегидратации.

**Рис. S3.** Изменение веса образца PtCl<sub>4</sub> при хранении на воздухе ( $T=21 \pm 1^\circ\text{C}$ ) при относительной влажности равной 100%. Пунктиром отмечены граничные условия, рассчитанные для реакции  $\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hiroya K., Matsumoto S., Ashikawa M. et al. // Org. Lett. 2006. V. 8. № 23. P. 5349. <https://doi.org/10.1021/ol062249c>
- Shirai M., Kubo K., Sodenno M. et al. // Chem. An Asian J. 2021. V. 16. № 15. P. 2035. <https://doi.org/10.1002/asia.202100504>

3. *Marco-Contelles J., Arroyo N., Anjum S. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2006. V. 2006. № 20. P. 4618. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200600521>
4. *Chaisan N., Kaewsri W., Thongsornkleeb C. et al.* // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. № 7. P. 675. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.01.014>
5. *Baidossi W., Lahav M., Blum J.* // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 3. P. 669. <https://doi.org/10.1021/jo961740m>
6. *Shirai M.* // Chem. Rec. 2019. V. 19. № 7. P. 1263. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800098>
7. *Vadola P.A., Sames D.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 45. P. 16525. <https://doi.org/10.1021/ja906480w>
8. *Li X., Jiang C., Wang X. et al.* // J. Org. Chem. 2021. V. 86. № 23. P. 16614. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c01913>
9. *Norton S.A.* // J. für Prakt. Chemie. 1870. V. 2. № 1. P. 469. <https://doi.org/10.1002/prac.18700020155>
10. *Курнаков Н.С., Никитина Е.А.* // Журн. общ. химии. 1940. V. 10. P. 577.
11. *Semenova Z.I., Chusova T.P., Titov A.A.* // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. № 6. P. 1387. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0415-0>
12. *Chusova T.P., Semenova Z.I.* // Thermochim. Acta. 2008. V. 469. № 1–2. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.01.005>
13. *Pilbrow M.F.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. № 5. P. 270. <https://doi.org/10.1039/c39720000270>
14. *Pullinger W.* // J. Chem. Soc., Trans. 1892. V. 61. № 422. P. 422. <https://doi.org/10.1039/CT8926100422>
15. *Degner M., Holle B., Kamm J. et al.* // Trans. Met. Chem. 1975. V. 1. № 1. P. 41. <https://doi.org/10.1007/BF01753081>
16. *Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 18. P. 10532. <https://doi.org/10.1021/ic401499j>
17. *Vasilchenko D., Berdugin S., Tkachev S. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 10. P. 4644. <https://doi.org/10.1021/ic502896s>
18. *Vasilchenko D.B., Tkachev S.V., Tsipis A.C.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 5. P. 627. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701140>
19. *Vasilchenko D., Tkachenko P., Tkachev S. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 25. P. 9667. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01134>
20. *Топчиан П.А., Байдина И.А., Корольков И.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2020. V. 65. № 10. P. 1350. [Топчиан П.А., Байдина И.А., Корольков И.В. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1552. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100216> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20100219>
21. *Топчиан П.А., Васильченко Д.Б., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. 2020. V. 61. № 9. P. 1498. [Топчиан П.А., Васильченко Д.Б., Байдина И.А. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 9. P. 1422. <https://doi.org/10.1134/S0022476620090097> [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id60687](https://doi.org/10.26902/JSC_id60687)
22. *Zimmermann T., Soorholtz M., Bilke M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 38. P. 12395. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05167>
23. *Zimmermann T., Bilke M., Soorholtz M. et al.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 10. P. 9262. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b0187>
24. *Lee H.W., Dang H.T., Kim H. et al.* // J. Catal. 2019. V. 374. P. 230. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.042>
25. *Massiot D., Fayon F., Capron M. et al.* // Magn. Reson. Chem. 2002. V. 40. № 1. P. 70. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>
26. Netzsch Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. Netzsch-Gerätebau. Bavaria, Germany, 2005.
27. *Cui W., Li P., Zheng S. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 1. P. 354. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00594>
28. *Гинзбург С.И., Дуровская Г.М.* // Журн. неорганической химии. 1971. V. 16. № 2. P. 442.
29. *Rau F., Klement U., Range K.-J.* // Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. 1995. V. 210. № 8. P. 606. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.8.606>
30. *Coelho A.A.* TOPAS-Academic, Version 6, Coelho Software, Brisbane, 2007.
31. *Mellor J.W.* A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. London: Longmans, Green & Co., 1927. V. XVI. 891 p.
32. *Belli Dell'Amico D., Calderazzo F., Marchetti F. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 3. P. 1237. <https://doi.org/10.1021/ic701932u>
33. *Murray P., Gerber W.J., Koch K.R.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 35. P. 10533. <https://doi.org/10.1039/c2dt31201h>
34. *Gerber W.J., Murray P., Koch K.R.* // Dalton Trans. 2008. № 31. P. 4113. <https://doi.org/10.1039/b807831a>
35. *Taylor R.C., Larsen E.M., Taylor D.R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. № 2. P. 293. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(81\)90011-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(81)90011-7)
36. *Shihada A.-F., Abushamleh A.S., Weller F.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. № 6. P. 841. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400007>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНИОНА  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$   
С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ© 2022 г. Е. Ю. Матвеев<sup>a, b, \*</sup>, В. Я. Левицкая<sup>b</sup>, С. С. Новиков<sup>b</sup>, А. И. Ничуговский<sup>b</sup>,  
И. Е. Соколов<sup>b, c</sup>, С. В. Лукашевич<sup>d</sup>, А. С. Кубасов<sup>a</sup>, К. Ю. Жижин<sup>a, b</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия<sup>b</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия<sup>c</sup>Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи,  
Устьинский пр-д, 2/14, Москва, 109240 Россия<sup>d</sup>НИЦ “Курчатовский институт”, ул. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

\*e-mail: cat1983@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 30.07.2022 г.

Исследовано взаимодействие тетрагидропиранового и 1,4-диоксанового производных аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с первичными аминами (пропиламин, бутиламин, изобутиламин, *втор*-бутиламин, *трет*-бутиламин, гексиламин) в среде этанола. Показано, что данные реакции приводят к раскрытию экзополлиэдрического циклического заместителя оксониевого типа и присоединению аминов в качестве пendants групп. Применение N-нуклеофилов различного строения принципиально не влияет на ход протекающих реакций и позволяет синтезировать *клозо*-декабораты с регулируемым строением как алкоксильной спейсерной цепи, так и отделенной от борного кластера азотсодержащей функциональной группы. Все полученные *клозо*-декабораты могут быть введены в реакции дальнейшей модификации за счет присоединенных пendants групп либо использованы в качестве полидентатных лигандов в синтезе широкого круга комплексных соединений *d*-элементов. Полученные производные были исследованы методами элементного анализа, ИК-, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C АРТ, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии и ESI масс-спектрометрии. Производные аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с пendants группами являются перспективными для применения в <sup>10</sup>B-НЗТ злокачественных опухолей за счет высокой удельной концентрации атомов бора и наличия биологически активной функциональной группы.

**Ключевые слова:** кластерные анионы бора, *клозо*-декаборатный анион, раскрытие циклического заместителя, *клозо*-декабораты с пendants функциональной группой, <sup>10</sup>B-нейтронозахватная терапия

DOI: 10.31857/S0044457X22601031

## ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  являются наиболее известными представителями *клозо*-бороводородов, отличающихся повышенной устойчивостью к действию окислителей по сравнению с представителями *нидо*- и *арахно*-типов, а также склонностью к замещению экзополлиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы [1–4]. Соединения на основе борных кластеров  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) активно исследуются и находят все более широкое применение в различных областях науки и техники, при этом одним из наиболее перспективных направлений остается медицина, а именно <sup>10</sup>B-нейтронозахватная терапия злокачественных

опухолей [5–13]. В связи с этим очень актуальным является поиск новых методов синтеза *клозо*-боратов, содержащих биологически активные группы, которые также могут быть модифицированы.

Функционализация кластерных анионов бора может протекать по нескольким направлениям, включающим образование новых связей непосредственно с борным кластером, а также модификацию уже введенных функциональных групп. Одним из наиболее эффективных методов непосредственной функционализации анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  является электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение (electrophilic-induced nucleophilic substitution, EINS) терминальных атомов водорода на различные функциональные группы [14–21]. Такой подход

дает возможность получать широкий ряд *клозо*-боратов, но имеет и минусы, связанные с возможным взаимодействием нуклеофильных реагентов с кислотами Льюиса, которые являются инициаторами подобных процессов. Модификация уже введенных экзо-полиэдрических функциональных групп дает возможность значительно расширить круг получаемых борсодержащих соединений. В частности, в последнее время пользуется успехом метод модификации тиольных и нитрильных производных *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов [22–30]. Кластеры  $[B_nH_n]^{2-}$  и их замещенные производные могут выступать в качестве лигандов в синтезе комплексов *d*-элементов [31–35], а также борсодержащих биологически активных соединений [36, 37].

Одним из важнейших подходов к функционализации борных кластеров является синтез борсодержащих соединений, содержащих пendantsкие функциональные группы, отделенные относительно инертным фрагментом от борного кластера. Такие группы испытывают минимальное влияние борного полиэдра и могут легко подвергаться дальнейшей модификации посредством классических органических реакций. В рамках данного подхода одним из наиболее удобных методов функционализации борных кластеров является замещение в них терминальных атомов водорода на молекулы циклических простых эфиров с последующим раскрытием образующихся циклических заместителей оксониевого типа с помощью нуклеофильных реагентов. Продуктами таких реакций являются производные кластерных анионов бора с пendantsкими функциональными группами, присоединенными к борному кластеру через спейсерную цепь. Применение обширного круга нуклеофильных реагентов и типа циклического заместителя позволяет получать производные анионов  $[B_nH_n]^{2-}$  со строго регулируемым строением алкоксильной цепи и пendantsкой группы [38–46].

В данной работе исследовано взаимодействие тетрагидропиранового и 1,4-диоксанового производных *клозо*-декаборатного аниона с первичными аминами (пропиламин, бутиламин, изобутиламин, *втор*-бутиламин, *трет*-бутиламин, гексиламин). Было показано, что в ходе данных реакций образуются *клозо*-декабораты с пendantsкими аммониевыми группами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** [2-(1-(1,4-диоксаний))]нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония (*n*- $Bu_4N$ )[ $B_{10}H_9O(CH_2)_4O$ ] и [2-(1-(тетрагидропираний))]нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония (*n*- $Bu_4N$ )[ $B_{10}H_9O(CH_2)_5$ ] синтезировали по разработанной ранее методике [47]. 1,4-Ди-

оксан и тетрагидропиран очищали согласно [48]. Пропиламин (99%, Aldrich), бутиламин (>99.5%, Aldrich), *втор*-бутиламин (99%, Aldrich), изобутиламин (99%, Aldrich), *трет*-бутиламин (99%, Aldrich), гексиламин (99%, Aldrich), этанол (95%, Aldrich), метанол (99.9%, Merck), иодид цезия (х. ч., Химмед) использовали без дополнительной очистки.

**Методы физико-химического анализа.** ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛИОМ ФТ-02 в области 400–4000  $cm^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток из смеси исследуемого соединения и KBr.  $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$  АРТ ЯМР-спектры растворов исследуемых веществ в DMSO-*d*<sub>6</sub> регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker DPX-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию.

Масс-спектры записывали с использованием четырехканального насоса Agilent 1200 (G1311A) и тройного квадрупольного масс-спектрометра TSQ Quantum Access MAX, снабженного источником API (HESI-II) и 6-портовым инжектором с внешней петлей объемом 0.002  $cm^3$ . Образцы вводили в источник ионов путем ручной петлевой инъекции в поток растворителя. В качестве растворителей использовали ацетонитрил класса ВЭЖХ (ACN) и воду Milli-Q от Millipore. Расход насоса был установлен на уровне 0.4 мл/мин в изократическом режиме ACN/ $H_2O$  (50/50). Ионизацию электрораспылением в отрицательном режиме регистрации ионов ESI проводили при следующих условиях: напряжение распыления –2.5 кВ, температура трубки для переноса ионов 350°C, температура испарителя 300°C, давление газа ( $N_2$ ) 35 у. е., расход вспомогательного газа 10 у. е. Масс-спектры в режиме полного сканирования записывали в диапазоне *m/z* 100–600. Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur.

Элементный анализ на бор выполняли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC-e PerkinElmer. Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector EuroEA 3000.

## Эксперимент

**Взаимодействие с пропиламино.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль)  $(Bu_4N)[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]$  или 45 мг (0.1 ммоль)  $(Bu_4N)[B_{10}H_9O(CH_2)_5]$  в 10 мл этанола (95%) добавляли 50 мкл (0.6 ммоль) пропиламина и нагревали при перемешивании в течение 4 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали, перекри-

сталлизовывали из смеси вода–метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(1-Пропил)аммониеэтокс)этокс]нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>].** Выход 0.033 г (82%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.90 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.64 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.48 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.87 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 2.95 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 3.15 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 3.59 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): –31.4 (с, 1В, В (4)); –27.2 (с, 2В, В (7,8)); –21.5 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); –3.6 (с, 1В, В (10)); –0.1 (с, 1В, В (1)); 1.6 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 11.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 18.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 27.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 45.3 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 47.8 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 65.0 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 70.7 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). ИК-спектр (KBr, см<sup>–1</sup>): 2967 (ν(N<sup>+</sup>–H)), 2438 (ν(B–H)), 1590 (δ(H–N<sup>+</sup>–H)). Найдено, %: С 20.91; Н 6.51; N 3.47; В 27.04; C<sub>7</sub>H<sub>26</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 21.16; Н 6.59; N 3.53; В 27.21. ESI MS. Найдено:  $m/z = 264.29$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>–</sup> (C<sub>7</sub>H<sub>26</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено:  $M = 264.39$ .

**2-[2-(5-(1-Пропил)аммониепентокс)нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>].** Выход 0.030 г (76%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.79 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.04 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.20 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 1.37 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 1.46 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 2.24 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 2.92 (2H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.00 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): –31.6 (с, 1В, В (4)); –26.7 (с, 2В, В (7,8)); –21.3 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); –3.1 (с, 1В, В (10)); –0.7 (с, 1В, В (1)); 0.5 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 11.9 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 22.7 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 23.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 29.9 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 32.1 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 49.7 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 51.5 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 70.8 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). ИК-спектр (KBr, см<sup>–1</sup>): 2971 (ν(N<sup>+</sup>–H)), 2448 (ν(B–H)), 1593 (δ(H–N<sup>+</sup>–H)). Найдено, %: С 24.02; Н 7.05; N 3.56; В 27.19; C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: С 24.31; Н 7.14; N 3.54; В 27.35. ESI MS. Найдено:  $m/z = 262.38$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>–</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено:  $M = 262.42$ .

**Взаимодействие с бутиламином.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] или

45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] в 10 мл этанола (95%) добавляли 59 мкл (0.6 ммоль) бутиламина и нагревали при перемешивании в течение 4 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода–метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(1-Бутил)аммониеэтокс)этокс]нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>].** Выход 0.35 г (84%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.94 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.35 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.62 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.95 (2H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.10 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 3.21 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 3.41 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 3.62 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): –31.6 (с, 1В, В (4)); –27.2 (с, 2В, В (7,8)); –21.6 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); –3.6 (с, 1В, В (10)); –0.1 (с, 1В, В (1)); 1.3 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 13.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 19.4 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 27.2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 38.7 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 45.2 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 46.0 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 64.9 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 70.8 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). ИК-спектр (KBr, см<sup>–1</sup>): 2957 (ν(N<sup>+</sup>–H)), 2456 (ν(B–H)), 1560 (δ(H–N<sup>+</sup>–H)). Найдено, %: С 23.29; Н 6.78; N 3.38; В 26.13; C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 23.36; Н 6.86; N 3.41; В 26.28. ESI MS. Найдено:  $m/z = 278.49$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>–</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено:  $M = 278.42$ .

**2-[2-(5-(1-Бутил)аммониепентокс)нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>].** Выход 0.30 г (73%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.85 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.24 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.29 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.36 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 1.38 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 1.45 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 2.31 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 2.89 (2H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.06 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): –31.7 (с, 1В, В (4)); –26.7 (с, 2В, В (7,8)); –21.3 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); –3.0 (с, 1В, В (10)); –0.6 (с, 1В, В (1)); 0.4 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 14.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 20.1 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 23.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 29.7 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 31.7 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 32.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 49.1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 49.6 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2962 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2452 (ν(B-H)), 1549 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: C 26.18; H 7.32; N 3.36; B 26.22; C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: C 26.41; H 7.39; N 3.42; B 26.41. ESI MS. Найдено: *m/z* = 276.43 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено: *M* = 276.45.

**Взаимодействие с изобутиламином.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] или 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] в 10 мл этанола (95%) добавляли 59 мкл (0.6 ммоль) изобутиламина и нагревали при перемешивании в течение 4 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода-метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(2-Метилпропил)аммониеэтоксид)этоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].** Выход 0.35 г (85%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.80 (6H, д, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 1.60 (H, м, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 2.27 (2H, д, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 2.55 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.07 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.17 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.35 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.7 (с, 1B, B (4)); -27.2 (с, 2B, B (7,8)); -21.5 (с, 4B, B (3,5) + B (6,9)); -3.2 (с, 1B, B (10)); -0.3 (с, 1B, B (1)); 1.3 (с, 1B, B (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 20.8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 27.8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 57.5 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 49.0 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 69.4 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 69.7 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 72.1 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2869 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2445 (ν(B-H)), 1463 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: C 23.27; H 6.79; N 3.36; B 26.10; C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 23.36; H 6.86; N 3.41; B 26.28. ESI MS. Найдено: *m/z* = 278.46 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено: *M* = 278.42.

**2-[5-(2-Метилпропил)аммониепентоксид]этоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].** Выход 0.31 г (76%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.83 (6H, д, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 1.03 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.18 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.28 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.57 (H, м, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 2.23 (2H, д, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 2.38

(2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.92 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.6 (с, 1B, B (4)); -26.7 (с, 2B, B (7,8)); -21.1 (с, 4B, B (3,5) + B (6,9)); -2.9 (с, 1B, B (10)); -0.6 (с, 1B, B (1)); 1.6 (с, 1B, B (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 20.8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 23.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 27.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 30.0 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 32.1 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 49.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 57.7 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2870 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2455 (ν(B-H)), 1469 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: C 26.20; H 7.31; N 3.36; B 26.24; C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: C 26.41; H 7.39; N 3.42; B 26.41. ESI MS. Найдено: *m/z*: 276.40 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено: *M* = 276.45.

**Взаимодействие с втор-бутиламином.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] или 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] в 10 мл этанола (95%) добавляли 59 мкл (0.6 ммоль) втор-бутиламина и нагревали при перемешивании в течение 8 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода-метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(2-Бутил)аммониеэтоксид)этоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)].** Выход 0.33 г (80%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>), 0.93 (3H, т, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.17 (3H, д, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.41 (2H, м, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.77 (H, м, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.15 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.23 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.43 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.65 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.5 (с, 1B, B (4)); -27.5 (с, 2B, B (7,8)); -21.6 (с, 4B, B (3,5) + B (6,9)); -3.6 (с, 1B, B (10)); 0.0 (с, 1B, B (1)); 1.4 (с, 1B, B (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 10.0 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 15.0 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.1 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 42.4 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 53.6 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 65.6 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.9 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 71.1 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2940 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2465 (ν(B-H)), 1459 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: C 23.19; H 6.76; N 3.35; B 26.14; C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 23.36; H 6.86; N 3.41; B 26.28. ESI MS. Найдено: *m/z* = 278.43 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено: *M* = 278.42.

**2-[2-(2-Бутил)аммониопентокси]нонагидро-  
клозо-декаборат цезия**

**Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]**. Выход 0.32 г (78%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.88 (3H, т, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.07 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.15 (3H, д, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.22 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.31 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.39 (2H, м, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.75 (H, м, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.37 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.91 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.6 (с, 1В, В (4)); -26.7 (с, 2В, В (7,8)); -21.1 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); -2.9 (с, 1В, В (10)); -0.5 (с, 1В, В (1)); 0.5 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 9.8 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 14.9 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 23.6 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 25.1 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 29.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 32.0 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 53.3 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 57.6 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2928 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2447 (ν(B-H)), 1455 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: С 26.17; Н 7.32; N 3.35; В 26.26; C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: С 26.41; Н 7.39; N 3.42; В 26.41. ESI MS. Найдено:  $m/z = 276.39$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> (C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено:  $M = 276.45$ .

**Взаимодействие с трет-бутиламин.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] или 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] в 10 мл этанола (95%) добавляли 59 мкл (0.6 ммоль) трет-бутиламина и нагревали при перемешивании в течение 8 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода-метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(Трет-бутил)аммониоэтокс)этокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия**

**Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]**. Выход 0.35 г (84%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.98 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.51 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.06 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.17 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.29 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.5 (с, 1В, В (4)); -26.8 (с, 2В, В (7,8)); -21.3 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); -3.2 (с, 1В, В (10)); -0.3 (с, 1В, В (1)); 1.6 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 28.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 41.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 49.7 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 69.4 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-

CH<sub>2</sub>-); 72.1 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2951 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2457 (ν(B-H)), 1457 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: С 23.12; Н 6.74; N 3.35; В 26.15; C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 23.36; Н 6.86; N 3.41; В 26.28. ESI MS. Найдено:  $m/z = 278.49$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено:  $M = 278.42$ .

**2-[2-(Трет-бутил)аммониопентокси]нонагидро-клозо-декаборат цезия,**

**Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]**. Выход 0.31 г (77%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.95 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.07 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.21 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.31 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.35 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.94 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.5 (с, 1В, В (4)); -26.7 (с, 2В, В (7,8)); -21.1 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); -3.0 (с, 1В, В (10)); -0.7 (с, 1В, В (1)); 0.5 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 23.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 28.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 30.0 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 32.1 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 41.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 57.6 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.9 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2955 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2464 (ν(B-H)), 1453 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: С 26.15; Н 7.30; N 3.34; В 26.26; C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: С 26.41; Н 7.39; N 3.42; В 26.41. ESI MS. Найдено:  $m/z = 276.41$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено:  $M = 276.45$ .

**Взаимодействие с гексиламин.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] или 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] в 10 мл этанола (95%) добавляли 79 мкл (0.6 ммоль) гексиламина и нагревали при перемешивании в течение 4 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода-метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(1-Гексил)аммониоэтокс)этокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия**

**Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]**. Выход 0.35 г (80%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.88 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.27 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.23 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.39 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.51 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.47 (2H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.59 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.10 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.21 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-);

3.33 (2H, т, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.6 (с, 1В, В (4)); -27.0 (с, 2В, В (7,8)); -21.4 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); -3.2 (с, 1В, В (10)); -0.3 (с, 1В, В (1)); 1.3 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 14.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 22.1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 31.3 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 29.4 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 26.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 48.9 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 49.4 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 69.4 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 64.6 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 72.1 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2854 (ν(N<sup>+</sup>—H)), 2500 (ν(B—H)), 1557 (δ(H—N<sup>+</sup>—H)). Найдено, %: С 27.08; Н 7.25; N 3.11; В 24.44; C<sub>10</sub>H<sub>32</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 27.34; Н 7.34; N 3.19; В 24.61. ESI MS. Найдено: *m/z* = 306.39 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>10</sub>H<sub>32</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено: *M* = 306.48.

**2-[2-(1-Гексил)аммониопентокси]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>].** Выход 0.33 г (75%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...—0.50 (м, 9H, В<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.85 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.07 (2H, м, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 1.21 (2H, м, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 1.31 (2H, м, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 2.35 (2H, т, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>); 2.94 (2H, т, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.6 (с, 1В, В (4)); -26.7 (с, 2В, В (7,8)); -21.1 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); -2.9 (с, 1В, В (10)); -0.5 (с, 1В, В (1)); 1.6 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 13.5 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 21.7 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 23.8 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 26.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 29.2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 29.9 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 31.3 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 31.9 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 48.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 57.6 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 70.8 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2859 (ν(N<sup>+</sup>—H)), 2481 (ν(B—H)), 1539 (δ(H—N<sup>+</sup>—H)). Найдено, %: С 29.96; Н 7.76; N 3.13; В 24.58; C<sub>11</sub>H<sub>34</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: С 30.20; Н 7.83; N 3.20; В 24.72. ESI MS. Найдено: *m/z* = 304.44 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>11</sub>H<sub>34</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено: *M* = 304.50.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследований изучено взаимодействие тетрагидропиранового и 1,4-диоксанового производных аниона [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> с первичными аминами

(пропиламино, бутиламино, изобутиламино, втор-бутиламино, трет-бутиламино и гексиламино). Показано, что при протекании подобных взаимодействий происходит раскрытие циклического заместителя с образованием клозоборатов, содержащих пendantsкие азотсодержащие группы (схема 1).

Первичный контроль за ходом реакции осуществляли при помощи <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектроскопии. Спектры всех продуктов реакций схожи между собой и имеют классический вид для анионов [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OR]<sup>n</sup> (*n* = -1, -2). В то же время сравнение <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектров полученных соединений со спектрами исходных анионов [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O]<sup>-</sup> и [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> позволяет однозначно говорить о протекании процесса раскрытия циклического заместителя.

Так, сигналы от апикальных вершин борного полиэдра, наблюдающиеся в <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектре исходного соединения Bu<sub>4</sub>N[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] при 0.8 и -6.4 м.д., в спектре цезиевой соли производного [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> сближаются до -0.3 и -3.2 м.д. соответственно (рис. 1). Сигнал от *ипсо*-атома бора, связанного с атомом кислорода, смещается от 6.4 до 0.8 м.д. и является единственным сигналом, который не расщепляется в дублет в спектре <sup>11</sup>B ЯМР. Сигналы от семи экваториальных атомов бора с позициями 3—9 в сильном поле перераспределяются относительно спектра исходного аниона [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O]<sup>-</sup> — в спектре продукта реакции наблюдаются три сигнала при -21.3, -26.8 и -31.5 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 4 : 2 : 1. Такие характерные изменения в <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектрах полученных соединений связаны с существенным перераспределением электронной плотности на атомах бора вследствие изменения типа связи В—О с оксониевого на алкоксильный.

Метод <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектроскопии является очень удобным для оценки протекания реакции раскрытия циклического заместителя, но в то же время он не дает практически никакой информации о строении присоединенной пendantsкой группы, так как <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектры всех полученных производных мало различаются между собой из-за незначительного влияния последней на борный кластер. Эти данные были получены при анализе ИК, <sup>13</sup>C АРТ и <sup>1</sup>H ЯМР-спектров полученных соединений.

Так, в ИК-спектрах полученных продуктов с пendantsкими азотсодержащими группами присутствуют полосы поглощения в областях 2980—2840 и 1450—1595 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям связей N<sup>+</sup>—Н и деформационным колебаниям связей Н—N<sup>+</sup>—Н соответственно. В ИК-

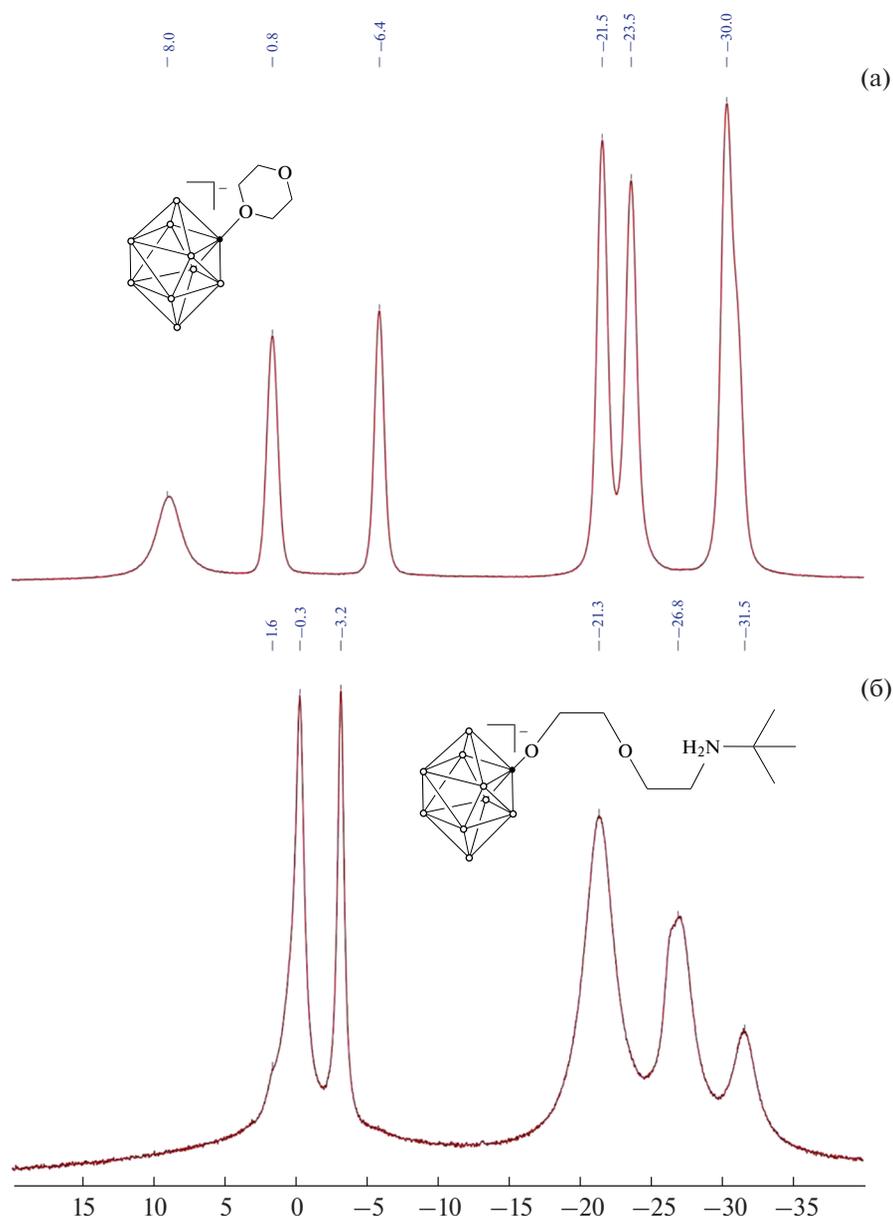


Рис. 1.  $^{11}\text{B} \{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектры  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$  (а) и  $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  (б).

спектрах продуктов также наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний В—Н борного кластера в диапазоне 2445–2500  $\text{cm}^{-1}$ . Такая спектральная картина говорит о раскрытии циклического заместителя и присоединении пendants азотсодержащих групп.

В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах полученных производных *клозо*-декаборатного аниона наблюдаются существенные изменения по сравнению со спектром исходного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$ . Например, в спектре протонного магнитного резонанса его тетрабутиламмониевой соли помимо сигналов от катиона присутствуют только два сигнала от неэкви-

валентных метиленовых групп 1,4-диоксанового заместителя при 3.85 и 4.31 м.д., в то время как в спектре  $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  появляются четыре триплета с равной интегральной интенсивностью от протонов алкоксильной спейсерной цепи при 3.29, 3.17, 3.06 и 2.51 м.д., а также синглет от присоединенной пendants группы при 0.98 м.д. (рис. 2). Аналогичные изменения наблюдаются в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах и других полученных *клозо*-декаборатов с присоединенными аммониевыми группами. Сигналы от атомов водорода борного полиэдра проявляются, как правило, в виде сильно уширенного мультиплета в диапазо-

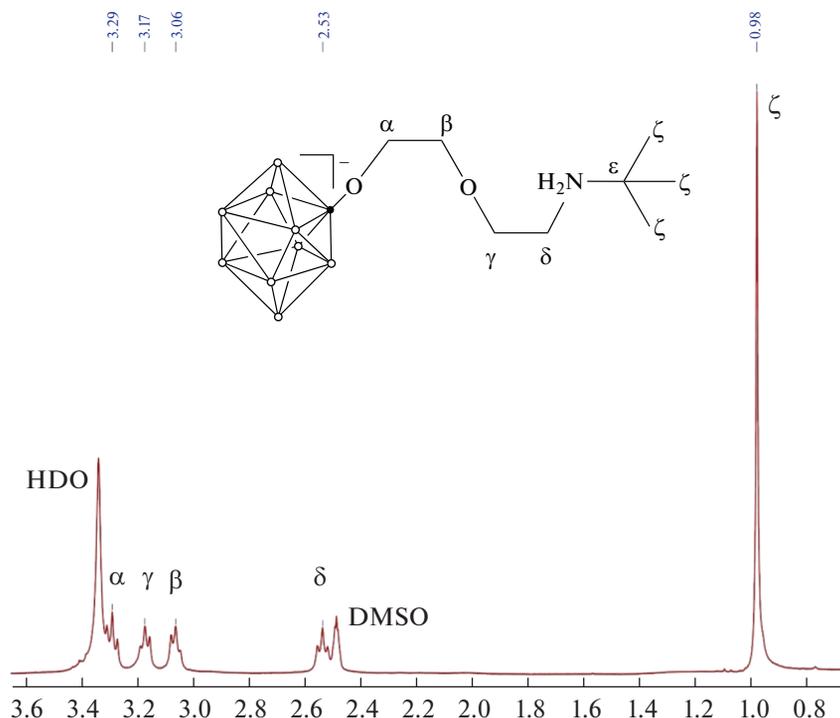


Рис. 2. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] в DMSO-d<sub>6</sub>.

не 0.50...–0.50 м.д. и не имеют практического значения.

В <sup>13</sup>C АРТ-спектрах полученных продуктов также наблюдаются характерные изменения, связанные с раскрытием циклического заместителя и введением концевой аммониевой группы. Так, в спектре цезиевой соли аниона [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>–</sup> присутствуют сигналы при 28.8 и 41.7 м.д. от четвертичных и первичных атомов углерода группы –NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Сигналы от атомов углерода спейсерной цепи наблюдаются при 72.1, 70.8, 69.4 и 49.7 м.д. (рис. 3).

Состав полученных производных *клозо*-декаборатного аниона с пendantsными азотсодержащими группами был подтвержден с помощью метода ESI масс-спектрометрии. Как правило, в масс-спектрах в отрицательном режиме ионизации наблюдаются высокоинтенсивные пики от однозарядных ионов [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Nu]<sup>–</sup> или [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Nu]<sup>–</sup>. Например, в масс-спектре соединения Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] присутствует пик с максимальной интенсивностью при  $m/z = 278.46$  от однозарядного аниона состава [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> (рис. 4), что находится в очень хорошем соответствии с расчетным значением ( $m/z = 278.42$ ). В спектре также наблюдаются малоинтенсивные пики от ассоциатов и ион-

ных ансамблей:  $m/z = 318.5$  (CH<sub>3</sub>CN · [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>),  $m/z = 556.91$  (H[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>),  $m/z = 689.27$  (Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2–</sup>) и т.д.

В ходе исследования изучено взаимодействие 1,4-диоксанового и тетрагидропиранового производных *клозо*-декаборатного аниона с первичными аминами и разработан новый метод функционализации аниона [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2–</sup>, позволяющий селективно и с высоким выходом получать *клозо*-декабораты с аммониевыми функциональными группами, отделенными от борного кластера алкоксильным спейсером. Показано, что применение аминов различного строения принципиально не влияет на ход протекающих реакций и дает возможность эффективно регулировать строение вводимых пendantsных групп, а использование *клозо*-декаборатов с различными циклическими заместителями позволяет получать алкоксильные спейсеры с заданными длиной и составом.

Синтезированные производные аниона [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2–</sup> далее могут быть вовлечены в дальнейшие реакции функционализации за счет реакционноспособной азотсодержащей группы, отделенной от борного кластера, а также могут быть использованы в роли высокоселективных пendantsных лигандов для получения широкого

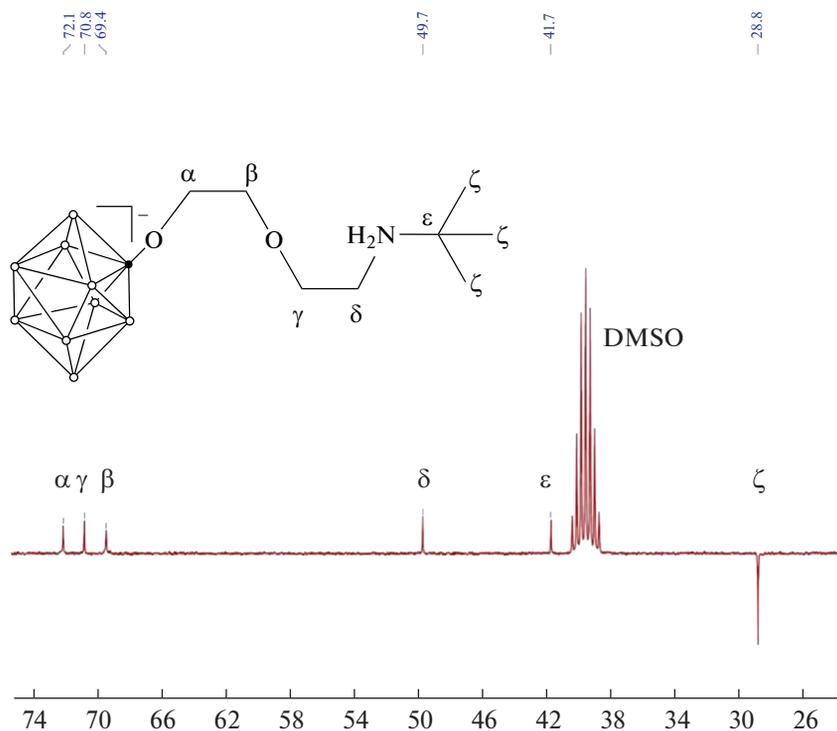


Рис. 3.  $^{13}\text{C}$  АРТ ЯМР-спектр  $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  в  $\text{DMSO-d}_6$ .

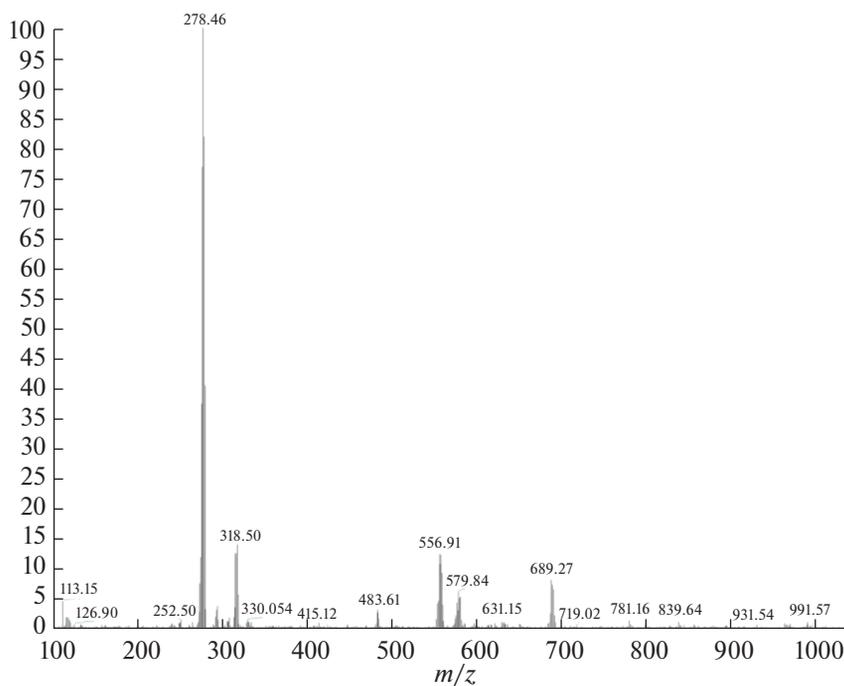


Рис. 4. Масс-спектр соединения  $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$  в отрицательном режиме ионизации ESI.

круга комплексных соединений. Клозо-декабораты с пendantsными аммониевыми группами и их производные представляют значительный инте-

рес в синтезе соединений, перспективных для применения в  $^{10}\text{B}$ -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей.

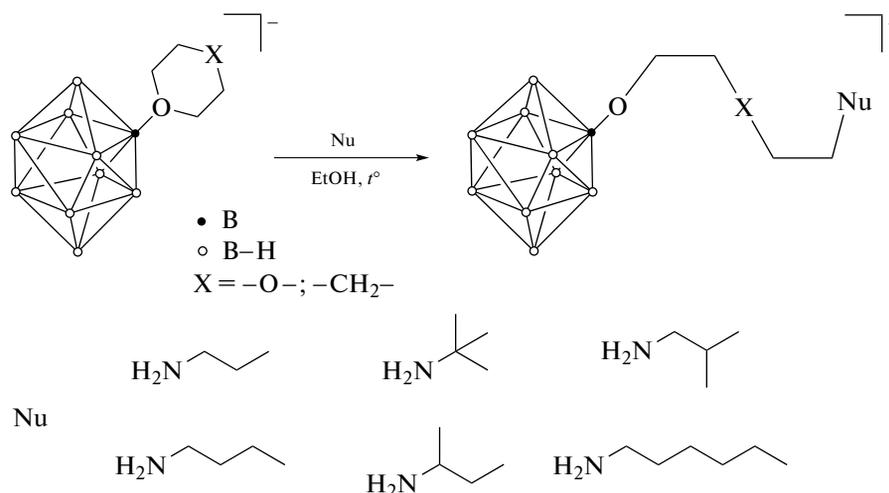


Схема 1. Взаимодействие анионов  $[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$  и  $[B_{10}H_9O(CH_2)_5]^-$  с первичными аминами.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РГУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhao X., Yang Z., Chen H. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 444. P. 214042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
- Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
- Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 2002. V. 67. № 6. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
- Sivaev I.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1854. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120165>
- Paskevicius M., Hansen B.R., Jørgensen M. et al. // *Nat. Comm.* 2017. V. 8. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms15136>
- Ringstrand B. // *Liq. Cryst. Today.* 2013. V. 22. № 2. P. 22. <https://doi.org/10.1080/1358314X.2013.829932>
- Zharkov D.O., Yudkina A.V., Riesebeck T. et al. // *Am. J. Cancer Res.* 2021. V. 11. № 10. P. 4668.
- Ali F., Hosmane N., Zhu Y. // *Molecules.* 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
- Sivaev I.B. // *Chem. Heterocycl. Compd.* V. 53. № 6. P. 638. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
- Barth R.F., Mi P., Yang W. // *Cancer Comm.* 2018. V. 38. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s40880-018-0299-7>
- Jørgensen M., Hansen B.R., Lee Y.S. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 33. P. 20160. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06084>
- Suzuki M. // *Int. J. Clin. Oncol.* 2020. V. 25. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.1007/s10147-019-01480-4>
- Moss R.L. // *Appl. Radiat. Isot.* 2014. V. 88. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.11.109>
- Matveev E.Yu., Kubasov A.S., Razgonyaeva G.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 7. P. 776. [Матвеев Е.Ю., Кубасов А.С., Разгоняева Г.А. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2015. Т. 60. № 7. С. 858.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615070104>
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 139. [Нелюбин А.В., Клюкин И.Н., Жданов А.П. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 134.] <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020136>
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1750. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140043>
- Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 14. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
- Akimov S.S., Matveev E.Yu., Razgonyaeva G.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. № 2. P. 371. [Акимов С.С., Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2010. № 2. С. 364.] <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0088-1>
- Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Yu. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008>

20. *Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 101. P. 215.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.025>
21. *Klyukin I.N., Voinova V.V., Selivanov N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1546. [*Клюкин И.Н., Воинова В.В., Селиванов Н.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1536.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120112>
22. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 201.  
<https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2021.03.018>
23. *Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391.  
<https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
24. *Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 106.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.035>
25. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Turyshev E.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. V. 65. № 9. P. 1333. [*Голубев А.В., Кубасов А.С., Турышев Е.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1198.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090041>
26. *Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshev E.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 277.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
27. *Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Y. et al.* // Polyhedron. V. 123. P. 176.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035>
28. *Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Turishev E.S. et al.* // Dokl. Chem. 2017. V. 477. Part. 1. P. 257. [*Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю., Турышев Е.С. и др.* // Докл. АН. 2017. Т. 477. № 3. С. 307.]  
<https://doi.org/10.1134/S0012500817110088>
29. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al.* // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2019. P. 983.  
<https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
30. *Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al.* // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051.
31. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 8. P. 519. [*Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 8. С. 457.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070328421080017>
32. *Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. V. 5. P. 628.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050023>
33. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 469. P. 214636.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
34. *Matveev E.Y., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 187. [*Матвеев Е.Ю.,*
- Новиков И.В., Кубасов А.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 187.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020121>
35. *Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1289.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090151>
36. *Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 28.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
37. *Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al.* // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
38. *Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Dalton Trans. 2008. V. 8. P. 977.  
<https://doi.org/10.1039/B715363E>
39. *Orlova A.V., Kondakov N.N., Kimel B.G. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2007. V. 21. № 2. P. 98.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.1151>
40. *Matveev E.Yu., Akimov S.S., Kubasov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 808. [*Матвеев Е.Ю., Акимов С.С., Кубасов А.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 827.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617060146>
41. *Matveev E.Y., Limarev I.P., Nichugovskii A.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 8. P. 977. [*Матвеев Е.Ю., Лимарев И.П., Ничуговский А.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 8. С. 811.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619080084>
42. *Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Retinov V.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 1. P. 187 [*Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю., Ретивов В.М. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 1. С. 187.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0412-2>
43. *Grin M.A., Semioshkin A.A., Titeev R.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. P. 14.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.01.005>
44. *Matveev E.Y., Akimov S.S., Kubasov A.S. et al.* // Fine Chemical Technologies. 2019. V. 14. № 1. P. 59. [*Матвеев Е.Ю., Акимов С.С., Кубасов А.С. и др.* // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 1. С. 59.]  
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-59-65>
45. *Kikuchi S., Kanoh D., Sato S. et al.* // J. Controlled Release. 2016. V. 237. P. 160.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.07.017>
46. *Laskova J., Kozlova A., Ananyev I. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 834. P. 64.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.009>
47. *Zhizhin K.Yu., Mustyatsa V.N., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 2. P. 180. [*Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 221.]
48. Органикум. Пер. с нем. М.: Мир, 1992. Т. 1.

---

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

---

УДК 546+546.73

**СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО  $\text{Co}_3\text{O}_4$  И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ  
ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ МИНИАТЮРНЫХ ПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР  
С ПОМОЩЬЮ МИКРОПЛОТТЕРНОЙ ПЕЧАТИ**© 2022 г. Т. Л. Симоненко<sup>а, \*</sup>, Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, Я. Р. Топалова<sup>б</sup>, Ф. Ю. Горобцов<sup>а</sup>,  
Е. П. Симоненко<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия<sup>б</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,  
ул. Мясницкая, 21, Москва, 109028 Россия

\*e-mail: egorova.offver@gmail.com

Поступила в редакцию 14.07.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 09.08.2022 г.

Изучен процесс формирования нанокристаллического  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с помощью метода химического осаждения. С помощью синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа проведена аттестация полученного полупродукта, а также исследован процесс его термического разложения с образованием целевого продукта, представляющего собой высокодисперсный порошок (средний размер области когерентного рассеяния  $17 \pm 2$  нм), не содержащий примесей. Предложен подход к микроплоттерной печати миниатюрных планарных наноструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4$  различной геометрии на поверхности кремневых подложек с применением функциональных чернил, изготовленных на основе полученного нанопорошка. Исследованы особенности микроструктуры сформированных тонкопленочных структур. Показано, что при этом практически отсутствует эффект “кофейного пятна”. В рамках исследования локальных электрофизических характеристик полученных образцов построены карты распределения поверхностного потенциала и градиента емкости, а также рассчитано значение работы выхода электрона с их поверхности. В результате исследования показана возможность использования разработанной технологии для изготовления электродных структур  $\text{Co}_3\text{O}_4$  для суперконденсаторов планарного типа.

*Ключевые слова:* химическое осаждение, нанопорошок, покрытие, шпинель, оксид кобальта(II,III), микроплоттерная печать, электрод, суперконденсатор

DOI: 10.31857/S0044457X22601298

**ВВЕДЕНИЕ**

Оксид кобальта(II,III) представляет собой классический *p*-полупроводник с шириной запрещенной зоны порядка 1.6–2.2 эВ, который благодаря высокой окислительно-восстановительной активности и удельной емкости, низкой токсичности и коммерческой доступности является широко востребованным материалом в области катализа (гетерогенные катализаторы) [1, 2], медицины (противогрибковые и антибактериальные препараты) [3], оптики (“умные” окна) [4], электроники [5], сенсорики (рецепторный материал для резистивных газовых сенсоров [6] и электрохимических сенсоров [7]) и альтернативной энергетики (суперконденсаторы, литий-ионные аккумуляторы) [8, 9]. На сегодняшний день в рамках общей тенденции к миниатюризации устройств для описанных приложений требуется

создание планарных структур  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Так, описано значительное количество методов и подходов к получению покрытий из данного материала различной морфологии и толщины, таких как: атомно-слоевое осаждение [10, 11], спрей-пироллиз [12–14], гидротермальный синтез [15–17], а также методы погружения и вращения подложки (так называемые методы dip- и spin-coating), комбинированные с золь-гель технологией [18–21]. Кроме того, активно используется такой технологический прием, как трафаретная печать (screen printing) [22–24]. Существенно повысить адресность нанесения, а также разрешение и воспроизводимость при автоматизированном формировании планарных структур, в том числе в ходе создания устройств альтернативной энергетики, становится возможным благодаря активному развитию современных аддитивных технологий:

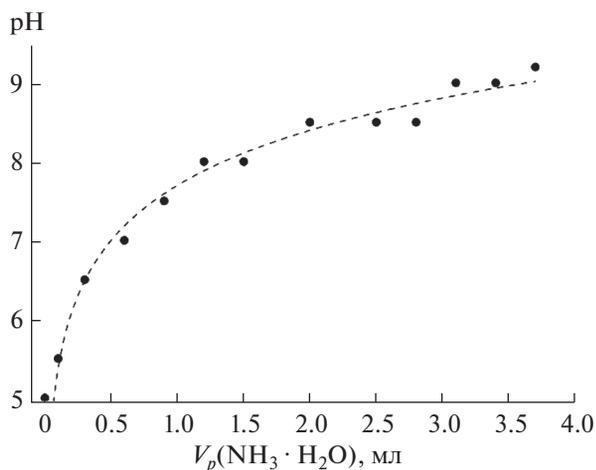


Рис. 1. Зависимость уровня pH реакционной системы от объема добавляемого к реакционной системе водного раствора гидрата аммиака.

струйной [25–27], аэрозольной [28, 29], микроплоттерной [30–32], микроэкструзионной [33–35] и перьевой плоттерной печати [36–38]. Функциональные свойства напечатанных миниатюрных структур на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  будут во многом определяться параметрами микроструктуры дисперсной фазы (в первую очередь дисперсностью и формой частиц) в составе коллоидных растворов, используемых в качестве функциональных чернил для печати. В свою очередь микроструктура порошков, применяемых для создания чернил, во многом зависит от метода синтеза оксида соответствующего состава [39]. Среди наиболее распространенных подходов к получению нанокристаллического оксида кобальта(II,III) в виде порошков можно выделить гидротермальный синтез [40–42], золь-гель технологию [43, 44], темплатный синтез [45, 46], электроспиннинг [47, 48], а также химическое осаждение гидроксидов [49], оксалатов [50] или карбонатов [51]. При этом нужно отметить, что метод химического осаждения является удобным и масштабируемым, позволяющим получать материалы требуемого состава с необходимой дисперсностью и микроструктурой благодаря возможности контроля широкого спектра параметров синтеза (типа и концентрации реагентов, в том числе осадителей, величины pH, скорости и температуры осаждения) [52–54].

В настоящей работе изучен процесс микроплоттерной печати планарных наноструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Исследован процесс синтеза иерархически организованного оксида кобальта(II,III) методом химического осаждения гидроксидов металлов в виде нанопорошка, подходящего по своим характеристикам для использования в качестве дисперсной фазы при изготовлении со-

ответствующих функциональных чернилах. Кроме того, изучено влияние параметров синтеза и печати на микроструктурные особенности напечатанных миниатюрных структур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксида кобальта(II,III) проводили методом химического осаждения. К разбавленному (0.05 моль/л) водному раствору нитрата кобальта при непрерывном перемешивании по каплям добавляли 5%-ный водный раствор гидрата аммиака со скоростью 1 мл/мин до достижения pH 9.2 (рис. 1, pH-метр Hanna HI 98127 рНер 4) с целью обеспечения полноты осаждения гидроксида кобальта. Сформировавшуюся в процессе синтеза дисперсную фазу отделяли от маточного раствора и промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования. Далее проводили сушку (100°C, 3 ч) с целью удаления остаточного растворителя и дополнительную термическую обработку для кристаллизации целевого оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ проводили с помощью термоанализатора SDT Q-600 (TA Instruments), контролируемый нагрев осуществляли в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -микротиглях в диапазоне температур 25–1000°C со скоростью 10 град/мин в токе воздуха, скорость потока газа составляла 250 мл/мин. Масса навески исследуемого порошка – 10.504 мг. На основании результатов термического анализа определяли оптимальный режим дополнительной термообработки (400°C, 1 ч) для разложения гидроксида кобальта при сохранении наноразмерного состояния оксида кобальта(II,III).

Порошки после сушки и дополнительной термообработки анализировали с помощью ИК-спектроскопии в интервале волновых чисел 350–4000  $\text{см}^{-1}$  (время накопления сигнала – 15 с, разрешение – 1  $\text{см}^{-1}$ ) с помощью ИК-Фурье-спектрометра ИнфралЮМ ФТ-08. Перед записью спектров пропускания готовили соответствующие суспензии в вазелиновом масле, которые в виде пленки помещали между стеклами из бромида калия.

Полученный оксидный нанопорошок применяли для получения стабильной дисперсной системы, подходящей по реологическим характеристикам для применения в качестве функциональных чернил при формировании миниатюрных планарных наноструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхности полированной кремниевой подложки (латеральные размеры 10 × 10 мм) с помощью микроплоттерной печати. Порошок массой 0.015 г помещали в 1.585 г этиленгликоля, после чего систему обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 3 ч до образования стабильного коллоидного раствора. В качестве дозатора применяли стеклянный

капилляр с овальным профилем торцевого отверстия размером  $20 \times 70$  мкм. Печать отдельных миниатюрных планарных оксидных наноструктур и их организованных массивов на поверхности Si-подложки проводили с использованием автоматизированной трехкоординатной системы позиционирования путем последовательного перемещения капилляра со скоростью 100 мм/мин в соответствии с заданной программой при касании подложки мениском чернил. Далее подложку с нанесенными структурами подвергали термообработке при  $300^\circ\text{C}$  (1 ч) с целью удаления растворителя.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение  $1.5418 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр,  $E = 40 \text{ кВ}$ ,  $I = 40 \text{ мА}$ , диапазон  $2\theta - 10^\circ - 80^\circ$ , разрешение  $- 0.02^\circ$ , время накопления сигнала в точке 0.3 с).

Микроструктуру полученных образцов исследовали методами растровой (РЭМ; трехлучевая рабочая станция Carl Zeiss NVision 40, оснащенная энергодисперсионным микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX 80) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ; JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W).

Полученные планарные наноструктуры оксида кобальта на поверхности кремниевых подложек исследовали методом атомно-силовой микроскопии. В результате проведенных измерений получили данные о микроструктуре образцов и их локальных электрофизических свойствах, таких как работа выхода электрона с поверхности материала, распределение носителей заряда, градиента емкости конденсатора острие зонда-микроробласть образца. Указанные исследования выполняли на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro-M (производство NT-MDT) с использованием зондов Etalon HA-NR с проводящим покрытием на основе  $\text{W}_2\text{C}$  (резонансная частота  $\sim 367 \text{ кГц}$ , радиус скругления  $< 35 \text{ нм}$ ) в режимах полуконтактной АСМ, кельвин-зондовой сканирующей микроскопии (КЗСМ) и сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ) на воздухе.

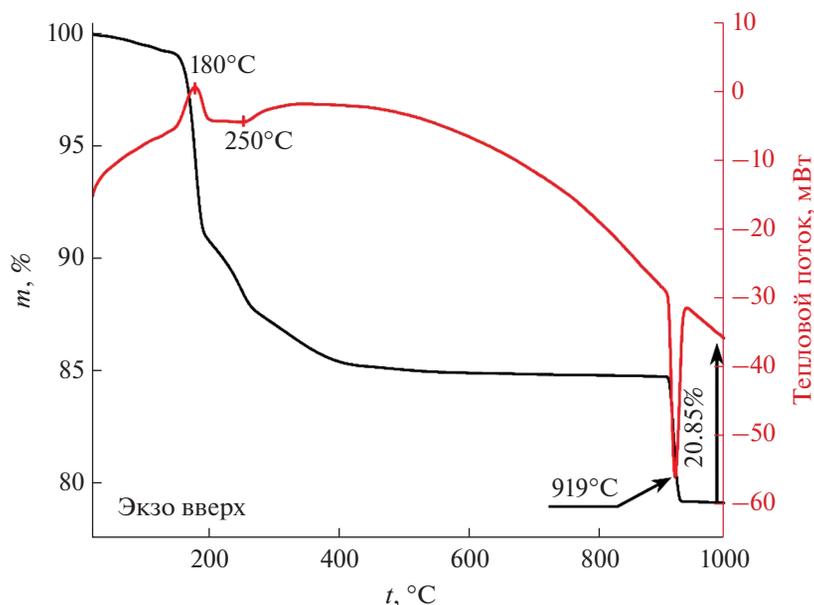
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическое поведение полученного методом химического осаждения полупродукта (после его сушки при  $100^\circ\text{C}$ ) изучали с применением синхронного термического анализа (рис. 2). Как видно из термограмм, в интервале  $25 - 1000^\circ\text{C}$  для порошка имеет место многоступенчатая потеря массы, на разных этапах сопровождающаяся тепловыми эффектами разного знака. Так, в диапазоне  $25 - 150^\circ\text{C}$  наблюдается уменьшение массы на 1%, связанное с удалением остаточного рас-

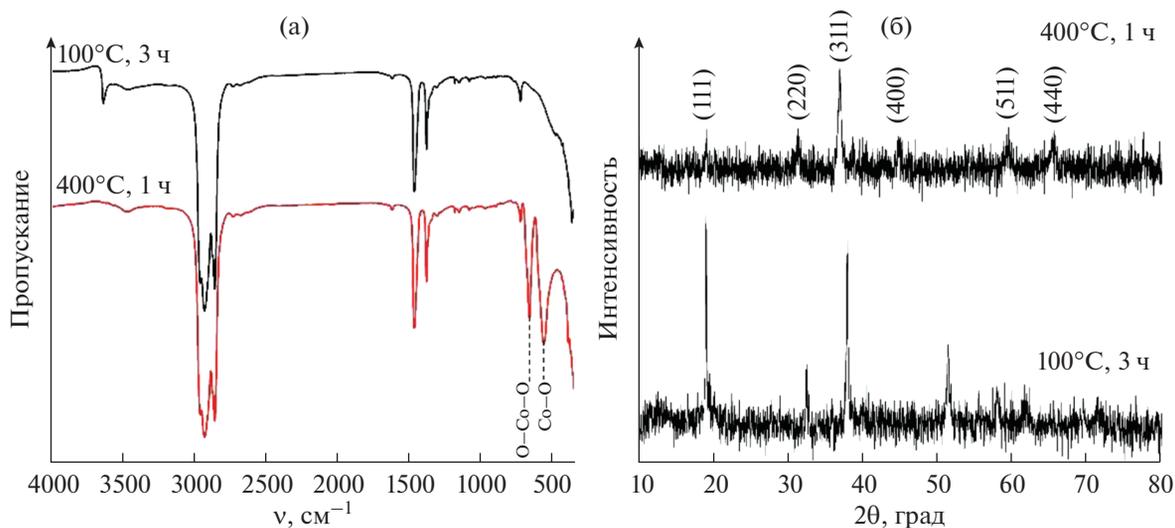
творителя и сорбированных атмосферных газов. При дальнейшем нагревании ( $150 - 200^\circ\text{C}$ ) происходит более резкое снижение массы ( $\Delta m = 8\%$ ), сопровождающееся экзотермическим эффектом с максимумом при  $180^\circ\text{C}$ , вероятно, относящимся к окислению катионов кобальта(II) с одновременным разложением гидроксида. В интервале  $200 - 280^\circ\text{C}$  наблюдается ступень с более низкой скоростью уменьшения массы (3%), а соответствующий эндотермический эффект с минимумом при  $250^\circ\text{C}$  свидетельствует о продолжении процесса разложения гидроксида кобальта. Масса образца стабилизируется при температуре  $\sim 400^\circ\text{C}$  ( $\Delta m$  в диапазоне  $280 - 400^\circ\text{C}$  составила  $\sim 2.5\%$ ) с образованием устойчивой весовой формы вещества (предположительно  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). В узкой высокотемпературной области ( $900 - 930^\circ\text{C}$ ) происходит характерное для оксида кобальта(II,III) очередное резкое уменьшение массы (на 6%), относящееся к разложению данного вещества и образованию оксида кобальта(II), что проявляется соответствующим эндотермическим тепловым эффектом с минимумом при  $919^\circ\text{C}$ . Таким образом, общая потеря массы при нагревании порошка во всем исследуемом температурном диапазоне составила 20.85%. С учетом полученных результатов выбран оптимальный режим ( $400^\circ\text{C}$ , 1 ч) дополнительной термообработки полупродукта с целью его полного разложения и формирования высокодисперсного оксидного порошка.

Полупродукт и полученный в результате дополнительной термообработки оксидный порошок изучали с помощью ИК-спектроскопии (рис. 3а). Как видно из спектра пропускания полупродукта, присутствует узкая полоса поглощения с максимумом  $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям ОН-групп и характерная для гидроксида кобальта. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют об отсутствии в его составе побочных продуктов (в частности, нитрата аммония). В результате термообработки при  $400^\circ\text{C}$  данная полоса поглощения полностью исчезает, что свидетельствует о завершении процесса разложения гидроксида. При этом наблюдается появление двух характерных для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  полос поглощения с максимумами  $\sim 560$  и  $700 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к колебаниям химических связей Co—O и O—Co—O соответственно.

Кристаллическую структуру полупродукта и ее трансформация в ходе дополнительной термообработки изучали с использованием РФА. Из результатов анализа полученных рентгенограмм (рис. 3б) следует, что путем химического осаждения в выбранных условиях формируется  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ . Термообработка порошка при  $400^\circ\text{C}$  приводит к полному разложению гидроксида кобальта, что проявляется в исчезновении соответствующих рефлексов, и формированию оксида



**Рис. 2.** Кривые ТГА (черная) и ДСК (красная) гидроксида кобальта, полученного в результате химического осаждения и последующей сушки при  $100^\circ\text{C}$  (3 ч).



**Рис. 3.** Результаты ИК-спектроскопии (а) и рентгенофазового анализа (б) гидроксида кобальта и полученного в результате его дополнительной термообработки при  $400^\circ\text{C}$  оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

кобальта(II,III) со структурой типа шпинели, не содержащего каких-либо кристаллических примесей. При этом средний размер области когерентного рассеяния для данного порошка составил  $17 \pm 2$  нм, что подтверждает образование нанокристаллического порошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Таким образом, полученные результаты РФА хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии.

Морфологию полученного нанопорошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$  изучали с помощью РЭМ (рис. 4а–4г). Видно, что порошок имеет несколько уровней ор-

ганизации. Так, первичные частицы размером до 50 нм образуют нанолиты шириной  $\sim 1.5\text{--}2$  мкм, которые самоорганизуются в иерархические слоистые агломераты диаметром  $\sim 10$  мкм и толщиной  $\sim 1.5\text{--}3$  мкм. Таким образом, полученный методом химического осаждения порошок оксида кобальта(II,III) является наноразмерным и имеет однородную микроструктуру, а сформированные из первичных частиц иерархически организованные агломераты характеризуются близкими размерами и единым характером микроструктуры.

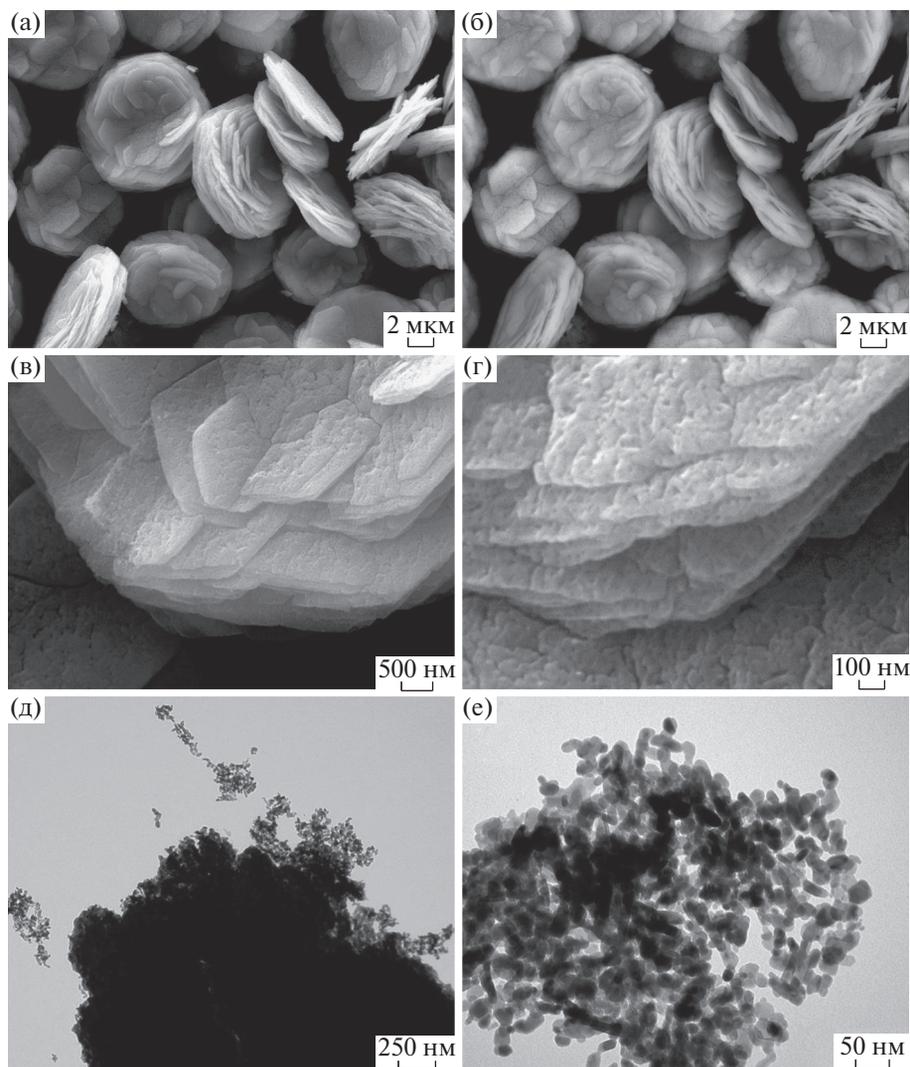
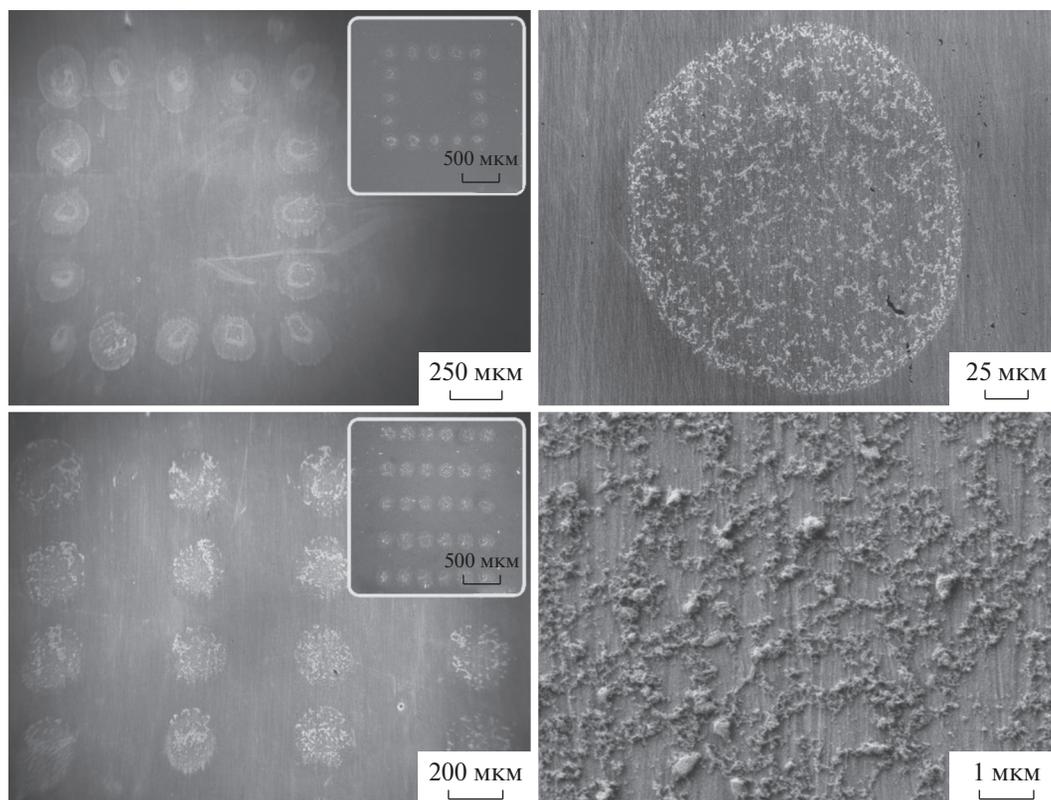


Рис. 4. Микроструктура полученного порошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (а–г – по данным РЭМ; д, е – по данным ПЭМ).

Результаты рентгеноспектрального элементного микроанализа свидетельствуют об отсутствии в составе материала каких-либо примесей.

По данным ПЭМ (рис. 4д, 4е), сформированные оксидные агломераты во время ультразвуковой обработки соответствующей дисперсии частично разрушаются с образованием первичных частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  размером  $23 \pm 2$  нм. Как видно, данная величина является близкой к среднему размеру области когерентного рассеяния полученного нанопорошка, что, вероятно, свидетельствует о формировании монокристаллических оксидных частиц, покрытых рентгеноаморфной оксидной оболочкой. Таким образом, использованная в рамках исследования методика позволяет синтезировать наноразмерный оксид кобальта(II,III), представляющий собой многоуровневую иерархически организованную систему из оксидных наночастиц.

Полученный оксидный нанопорошок далее применяли для получения стабильной дисперсной системы, подходящей по реологическим характеристикам для применения в качестве функциональных чернил при формировании миниатюрных планарных наноструктур методом микроплоттерной печати на полированной Si-подложке. Полученный коллоидный раствор помещали в стеклянный капилляр, после чего на поверхность подложки путем автоматического прикосновения мениска жидкости при различных режимах дискретно наносили отдельные капли чернил различного размера. Помимо отдельных миниатюрных структур аналогично были сформированы их массивы в виде квадратов и чередующихся рядов, внешний вид которых изучали с помощью оптической микроскопии (врезки на рис. 5). Как видно из микрофотографий, во время микроплоттерной печати воспроизводится



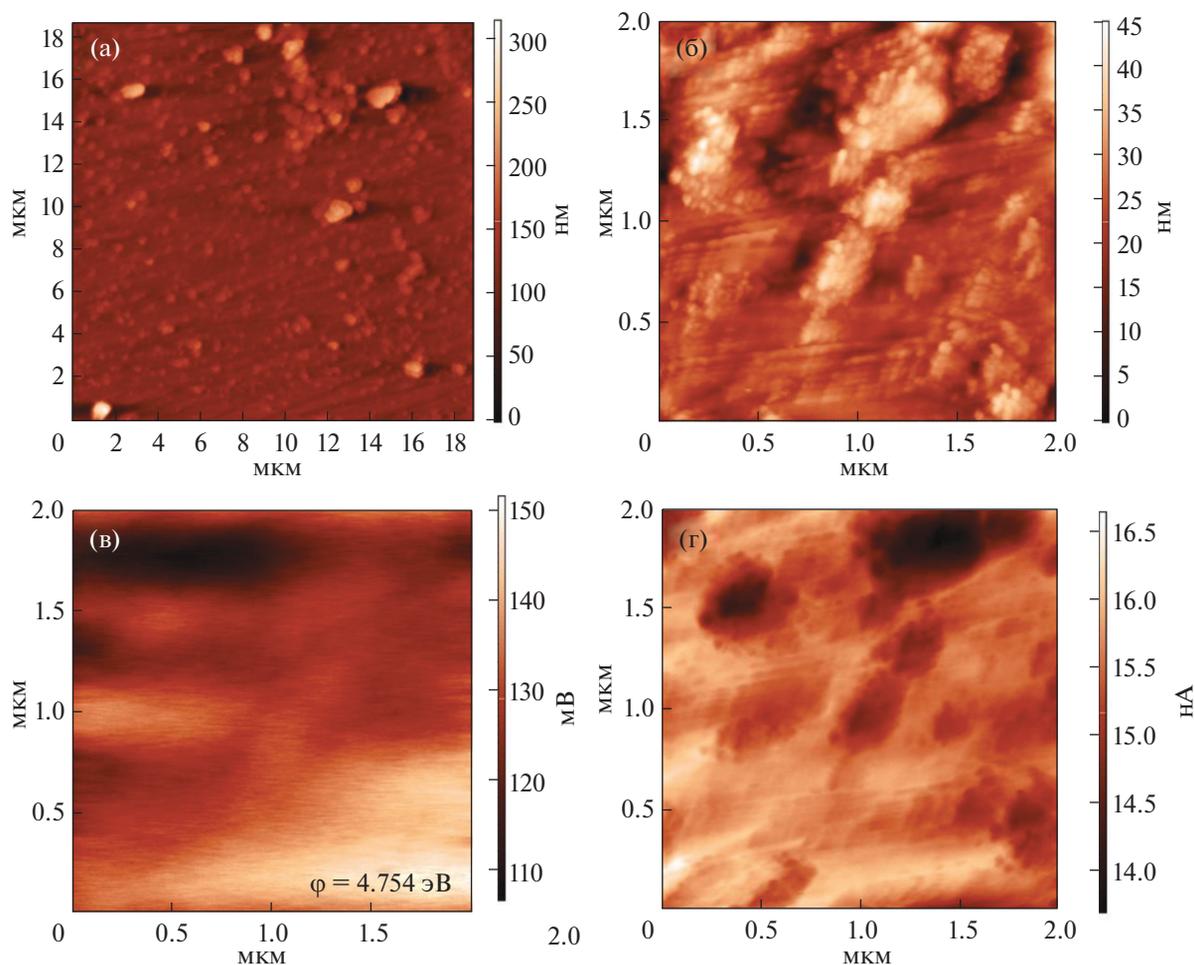
**Рис. 5.** РЭМ-изображения полученных миниатюрных планарных наноструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (на врезках представлены оптические микрофотографии аналогичных участков).

круглая форма и латеральные размеры (диаметр составляет  $\sim 200$  мкм) получаемых структур. Установлено, что в зависимости от условий печати (положение мениска чернил по вертикали во время касания поверхности подложки) диаметр отдельных пикселей может варьировать от 100 до 300 мкм. Геометрические параметры и микроструктуру оксидных покрытий более детально изучали с помощью РЭМ (рис. 5). Так, полученные результаты подтверждают воспроизводимость микроструктурных характеристик сформированных миниатюрных планарных структур и отсутствие эффекта “кофейного пятна”. Определено, что с использованием соответствующих функциональных чернил образуются пористые тонкопленочные структуры, состоящие из частиц, средний размер которых аналогичен параметрам первичных частиц используемого порошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Анализ микроструктурных и локальных электрофизических свойств сформированных миниатюрных планарных наноструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4$  проводили с использованием различных методов атомно-силовой микроскопии (рис. 6). Показано, что отдельный напечатанный элемент имеет островковую структуру и состоит из агломератов размером от 300 нм (рис. 6а, 6б). При этом пленка является

тонкой, так как для крупных агломератов (длиной  $>1$  мкм) толщина составляет 100–200 нм, а для субмикронных – 15–40 нм. Частицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , образующие агломераты, являются наноразмерными, имеют чуть вытянутую округлую форму и диаметр в диапазоне 20–40 нм, что хорошо согласуется с ранее приведенными результатами электронной микроскопии. Толщина небольших агломератов сравнима с размерами отдельных наночастиц, что говорит о том, что они в основном представляют собой монослой оксидных частиц. Сканирование различных участков пленки показывает, что к ее краю наблюдается плавное увеличение пористости.

В ходе изучения поверхности полученных миниатюрных планарных наноструктур методом АСМ помимо топографических изображений составляли карты распределения поверхностного потенциала (рис. 6в, по данным КЗСМ) и градиента емкости (рис. 6г, по данным СЕМ). Поверхностный потенциал на исследованном участке покрытий колеблется в довольно узком интервале значений (контактная разность потенциалов между зондом и образцом изменяется в диапазоне 107–157 мВ), однако четко наблюдается контраст потенциала. В среднем значение контактной разности потенциалов между зондом и ок-



**Рис. 6.** Результаты АСМ миниатюрных планарных наноструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : топография (а, б), а также карты распределения поверхностного потенциала (в) и емкости (г).

сидной пленкой составляет 127 мВ на участках образца, покрытых агломератами  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , однако вокруг них встречаются как близкие к самим агломератам значения потенциалов, так и значительно большие и меньшие. Это может говорить о том, что в силу островковой структуры пленки, носители заряда недостаточно равномерно распределены по ее поверхности, и встречаются флуктуации в их плотности. Яркого контраста между поверхностью кремниевой подложки и агломератами  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на картах поверхностного потенциала не наблюдается, что может объясняться близкими значениями работы выхода электрона с поверхности материалов. Однако, карта распределения градиента емкости демонстрирует более яркий контраст — более темные области, где градиент принимает меньшие значения, явно относятся к частицам оксида кобальта, а более светлые — к кремниевой подложке. При этом изменения в высоте на соответствующем топографическом изображении невелики и сравнимы с размерами наночастиц, поэтому можно предположить, что вклад

особенностей рельефа в изображение, полученное методом СЕМ, минимален. Более светлые области соответствуют большому градиенту емкости, а значит, на непокрытой поверхности подложки градиент и, вероятно, величина самой емкости выше. Это объясняется большей электропроводностью кремния по сравнению с частицами  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . По результатам КЗСМ было рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности сформированных методом микроплоттерной печати миниатюрных планарных наноструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , составившее 4.754 эВ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования показаны перспективные возможности технологии микроплоттерной печати при формировании планарных миниатюрных наноструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхности кремневых подложек. Изучен процесс синтеза методом химического осаждения иерархически организованного нанокристаллического

(средний размер области когерентного рассеяния составил  $17 \pm 2$  нм, средний размер частиц –  $23 \pm 2$  нм) оксида аналогичного состава, используемого в качестве дисперсной фазы при изготовлении функциональных чернил с оптимальными реологическими свойствами для решения описанной задачи. Исследован процесс трансформации промежуточного продукта синтеза ( $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>) с образованием целевого продукта, который имеет кубическую кристаллическую структуру типа шпинели (*Fd3m*), а также не содержит примесных включений. Дополнительно исследованы особенности микроструктуры, а также локальные электрофизические свойства напечатанных миниатюрных наноструктур. Показано, что отдельный напечатанный элемент в составе паттерна имеет островковую структуру, состоящую из агломератов размером 100–300 нм, толщина которых не превышает 200 нм. В ходе анализа поверхности полученных структур методом СЭМ установлено, что наблюдаемый контраст распределения потенциала по поверхности может свидетельствовать о флуктуациях концентрации носителей заряда на границах и основных участках единичных элементов напечатанных фигур.

По результатам проведенного исследования можно предположить, что предложенный подход синтеза Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> позволяет получать нанопорошки, которые могут эффективно использоваться при создании функциональных чернил для микроплоттерной печати соответствующих полупроводниковых миниатюрных наноструктур, которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве компонентов планарных суперконденсаторов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента МК-1749.2022.1.3 (в части получения оксидного нанопорошка и формирования покрытий). Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z., Meng C., Zhang W. et al. // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 814. P. 152698. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152698>
2. Cai H., Li J., Yin H. et al. // *Water Environ. Res.* 2020. P. 1324. <https://doi.org/10.1002/wer.1324>
3. Waris A., Din M., Ali A. et al. // *Open Life Sci.* 2021. V. 16. № 1. P. 14. <https://doi.org/10.1515/biol-2021-0003>
4. Chaudhary A., Pathak D.K., Ghosh T. et al. // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2020. V. 2. № 6. P. 1768. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00342>
5. Wang P., Jin C., Zheng D. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. № 22. P. 26621. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c05748>
6. Xu J.M., Cheng J.P. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 686. P. 753. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.086>
7. Zhe T., Li M., Li F. et al. // *Food Chem.* 2022. V. 367. P. 130666. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130666>
8. Deng X., Zhang H., Zhang J. et al. // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 71. P. 43825. <https://doi.org/10.1039/D0RA08319D>
9. Shi Y., Pan X., Li B. et al. // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 343. P. 427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.024>
10. Kalam K., Seemen H., Mikkor M. et al. // *Thin Solid Films.* 2019. V. 669. P. 294. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.008>
11. Holden K.E.K., Conley J.F. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2019. V. 37. № 2. P. 020903. <https://doi.org/10.1116/1.5064469>
12. Yin X., Wang Z., Wang J. et al. // *Mater. Lett.* 2014. V. 120. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.011>
13. Ambare R.C., Bharadwaj S.R., Lokhande B.J. // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 349. P. 887. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.175>
14. Yadav A.A., Chavan U.J. // *Electrochim. Acta* 2017. V. 232. P. 370. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.157>
15. Hao J., Peng S., Li H. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. № 33. P. 16094. <https://doi.org/10.1039/c8ta06349d>
16. Shen S.F., Xu M.L., Lin D.B. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 396. P. 327. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.147>
17. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 9. P. 1304. <https://doi.org/10.1134/S0036023620090181>
18. Abdelhak L., Amar B., Bedhraf B. et al. // *High Temp. Mater. Process.* 2019. V. 38. № 2019. P. 237. <https://doi.org/10.1515/htmp-2017-0185>
19. Lakehal A., Benrabah B., Bouaza A. et al. // *Chinese J. Phys.* 2018. V. 56. № 5. P. 1845. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.08.012>
20. Chougule M.A., Pawar S.G., Godse P.R. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2012. V. 23. № 3. P. 772. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0491-x>
21. Lagerqvist U. // *Adv. Mater.* 2014. V. 3. № 5. P. 52. <https://doi.org/10.11648/j.am.20140305.14>
22. Zhang M.M., Jiang G.S. // *Chinese J. Chem. Phys.* 2007. V. 20. № 3. P. 315. <https://doi.org/10.1088/1674-0068/20/03/315-318>
23. Choi U.S., Sakai G., Shimano K. et al. // *Sensors Actuators, B Chem.* 2005. V. 107. P. 397. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.10.033>

24. *Bashir A., Shukla S., Lew J.H. et al.* // *Nanoscale*. 2018. V. 10. № 5. P. 2341.  
<https://doi.org/10.1039/c7nr08289d>
25. *Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al.* // *Thin Solid Films*. 2019. V. 670. P. 46.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
26. *Yadav B.S., Dey S.R., Dhage S.R.* // *Sol. Energy*. 2019. V. 179. P. 363.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.01.003>
27. *Newhouse P.F., Parkinson B.A.* // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 11. P. 5901.  
<https://doi.org/10.1039/c4ta05671j>
28. *Jing Q., Choi Y.S., Smith M. et al.* // *Adv. Mater. Technol.* 2019. V. 4. № 7. P. 1.  
<https://doi.org/10.1002/admt.201900048>
29. *Volkov I.A., Simonenko N.P., Efimov A.A. et al.* // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. № 2. P. 526.  
<https://doi.org/10.3390/app11020526>
30. *Sobolewski P., Goszczynska A., Aleksandrak M. et al.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. V. 8. № 1. P. 1508.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.8.151>
31. *Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 50. P. 56135.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c14055>
32. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 588. P. 209.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.052>
33. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 15. P. 22401.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.252>
34. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 578. P. 151984.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151984>
35. *Simonenko N.P., Kadyrov N.S., Simonenko T.L. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 9. P. 1283.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090126>
36. *Soum V., Cheong H., Kim K. et al.* // *ACS Omega* 2018. V. 3. № 12. P. 16866.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02592>
37. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. P. 154957.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
38. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 9. P. 1416.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090138>
39. *Wang X., Hu A., Meng C. et al.* // *Molecules*. 2020. V. 25. № 2.  
<https://doi.org/10.3390/molecules25020269>
40. *Liu F., Zhang B., Su H. et al.* // *Nanotechnology* 2016. V. 27. № 35. P. 355603.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/35/355603>
41. *Wang X., Xia H., Wang X. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 686. P. 969.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.156>
42. *Venkatachalam V., Alsalmeh A., Alswieleh A. et al.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018. V. 29. № 7. P. 6059.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-8580-8>
43. *Peterson G.R., Hung-Low F., Gumeci C. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014. V. 6. № 3. P. 1796.  
<https://doi.org/10.1021/am4047969>
44. *Lakehal A., Bedhief B., Bouaza A. et al.* // *Mater. Res.* 2018. V. 21. № 3.  
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0545>
45. *Zhu Z., Han C., Li T.-T. et al.* // *CrystEngComm*. 2018. V. 20. № 27. P. 3812.  
<https://doi.org/10.1039/C8CE00613J>
46. *Xiao Z., Fan L., Xu B. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 48. P. 41827.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b10309>
47. *Guan H., Shao C., Wen S. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 82. № 3. P. 1002.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.003>
48. *Hu D., Wang R., Du P. et al.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 5. P. 6549.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.202>
49. *Lu S., Jing X., Liu J. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 197. P. 345.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.09.020>
50. *Anuradha C.T., Raji P.* // *Int. J. Nanosci.* 2019. V. 18. № 5. P. 1950002.  
<https://doi.org/10.1142/S0219581X19500029>
51. *Zhang W., Lassen K., Descorme C. et al.* // *Appl. Catal. B Environ.* 2021. V. 282. P. 119566.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119566>
52. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // *Glas. Phys. Chem.* 2018. V. 44. № 4. P. 314.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659618040144>
53. *Kalinina M.V., Morozova L.V., Egorova T.L. et al.* // *Glas. Phys. Chem.* 2016. V. 42. № 5. P. 505.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659616050060>
54. *Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 10. P. 1275.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617100072>

---

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

---

УДК 546.786-31

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИНАКТИВАЦИЯ ФЕРМЕНТОПОДОБНОЙ  
АКТИВНОСТИ ЗОЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CeO<sub>2</sub>**© 2022 г. А. Д. Филиппова<sup>а</sup>, М. М. Созарукова<sup>а</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>а, \*</sup>, А. А. Егорова<sup>а</sup>,  
К. А. Чередниченко<sup>б</sup>, В. К. Иванов<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия<sup>б</sup>Российский государственный университет нефти и газа НИУ им. И.М. Губкина,  
Ленинский пр-т, 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 01.08.2022 г.

Коллоидные растворы CeO<sub>2</sub>, стабилизированные цитрат-ионом, синтезированы гидролизом нитрата церия(III) в щелочной среде в присутствии лимонной кислоты при температурах 20–80°C. Ферментоподобная активность полученных материалов проанализирована методом активированной хемилюминесценции люминола с участием пероксида водорода. Впервые показана зависимость пероксидазоподобной активности CeO<sub>2</sub> от условий получения коллоидных растворов. В среднем увеличение температуры термической обработки золей CeO<sub>2</sub> на каждые 10°C в диапазоне 20–80°C приводит к уменьшению ферментоподобной активности примерно в 1.2 раза.

*Ключевые слова:* пероксидазоподобная активность, гидроксил-радикалы, нанозимы

DOI: 10.31857/S0044457X22601183

**ВВЕДЕНИЕ**

Сравнительно недавно обнаружено, что некоторые неорганические наноматериалы (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [1, 2], Au [3, 4], Pt [5–7], фуллерены [8, 9] и др.) могут проявлять каталитические свойства, аналогичные свойствам природных ферментов, относящихся к классу оксидоредуктаз. Неорганические аналоги ферментов получили название нанозимов или нанозимов [10, 11]. Высокий интерес к нанозимам связан с тем, что они могут заменять природные белковые соединения в ряде важных практических применений: в клинической диагностике [12–15], при обнаружении токсичных соединений [16], для создания антибактериальных препаратов и покрытий [17–20], в терапии онкологических заболеваний [21].

В отличие от большинства известных нанозимов, проявляющих активность, свойственную отдельным ферментам, для диоксида церия надежно установлено наличие крайне широкого спектра ферментоподобных свойств, включая пероксидазную [22, 23], супероксиддисмутазную [24, 25], оксидазную [26–28], каталазную [29, 30], фосфатазную [31], галопероксидазную [32, 33], уреазную [34], липопероксидазную и фосфолипипероксидазную [35] активность. Комплекс перечисленных свойств определяет уникальные перспективы применения материалов на основе

CeO<sub>2</sub> как компонентов тест-систем для иммуноферментного анализа, композиций для терапостики социально-значимых заболеваний [36].

Известно, что биохимическая активность ферментов напрямую зависит от температуры окружающей среды [37–39]. Напротив, нанозимы, в том числе диоксид церия, принято считать материалами, ферментоподобная активность которых крайне слабо зависит от температуры [40]. В то же время известно, что функциональные характеристики диоксида церия, включая окислительно-восстановительные свойства, определяющие его оксидоредуктазную активность, напрямую связаны с химическим составом его поверхности. Основными лигандами на поверхности наночастиц CeO<sub>2</sub> являются гидроксильные группы, которые во многом определяют электронное строение CeO<sub>2</sub> [41], при этом степень гидроксильности поверхности наночастиц CeO<sub>2</sub> крайне чувствительна к температуре и может существенно изменяться даже при незначительном нагреве [42]. Таким образом, можно предположить, что термическое воздействие, в том числе при относительно низких температурах (до 100°C), может оказывать существенное влияние на ферментоподобную активность CeO<sub>2</sub>. В то же время подобные исследования к настоящему времени практически не проводились, а факторы, влияющие на

ферментоподобную активность  $\text{CeO}_2$ , нельзя считать достоверно установленными [43].

Наиболее точные способы количественного определения оксидоредуктазной активности нанозимов включают в себя методы регистрации концентрации свободных радикалов. Надежными методами анализа содержания активных форм кислорода являются хемилюминесцентные методики, показавшие эффективность при обнаружении высокореакционных радикалов, в том числе в области низких концентраций. Данные методики характеризуются селективностью по отношению к различным активным формам кислорода (гидроксил-радикал, супероксид анион-радикал, алкилпероксильные радикалы, гипохлорит- и пероксинитрит-радикал) и высокой воспроизводимостью.

В настоящей работе впервые количественно изучена зависимость ферментоподобной активности водных золей  $\text{CeO}_2$  в реакции разложения пероксида водорода от температуры их синтеза (20–80°C). Для анализа такой зависимости использовали хемилюминесцентный метод, основанный на окислении люминола в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали нитрат церия (х. ч., Ланхит), лимонную кислоту безводную (х. ч., Химмед), водный раствор аммиака (ч. д. а., Химмед), соляную кислоту (ос. ч., Химмед), дистиллированную воду. Навески нитрата церия (0.54 г) и лимонной кислоты (0.24 г) растворяли в дистиллированной воде (25 мл). Полученный раствор добавляли при постоянном перемешивании к 100 мл 3 М раствора аммиака и выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Концентрация полученного золя диоксида церия, определенная методом термogravиметрии, составила 1.72 г/л (10 мМ). Дальнейшую термообработку золя  $\text{CeO}_2$  проводили при постоянном перемешивании при температурах 30, 40, 60, 80°C в течение 1 ч.

Для проведения рентгенофазового анализа золи осаждали 4 М раствором соляной кислоты, отделяли осадок центрифугированием (15000 об/мин, 5 мин), несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 50°C в течение суток на воздухе. Рентгенофазовый анализ полученных порошков осуществляли с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) в диапазоне углов  $2\theta$  5°–80° с шагом 0.02° и выдержкой 0.2 с/шаг. Дифрактограммы индицировали с использованием базы данных ICDD PDF2 (2012). Размеры областей когерентного рассеяния ( $D_{\text{ОКР}}$ ) оценивали по фор-

муле Шеррера, профили пиков аппроксимировали псевдо-функциями Войта.

Исследования образцов методом электронной микроскопии проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 UHR при ускоряющем напряжении 200 кВ. Перед проведением исследований золь  $\text{CeO}_2$  осаждали по приведенной выше методике. Суспензию  $\text{CeO}_2$  в этаноле наносили на медную сетку с формвар/углеродным покрытием (Ted Pella, Inc.). Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали с помощью 11-мегапиксельной камеры Olympus Quemesa в диапазоне увеличений  $\times 20000$ – $1\,500\,000$ .

Для регистрации УФ-видимых спектров поглощения использовали спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ “Спектр”, Россия). Регистрацию проводили в диапазоне длин волн от 200 до 700 нм с шагом 0.1 нм.

Химический состав образцов анализировали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с помощью спектрометра Perkin Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения в интервале 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  при спектральном разрешении 1  $\text{cm}^{-1}$ . Для регистрации ИК-спектров золи высушивали при комнатной температуре (20°C) в течение 3 сут.

Исследование золей методом динамического рассеяния света и измерения  $\zeta$ -потенциала проводили при 20°C с помощью анализатора Photocor Compact-Z (ООО “Фотокор”, Россия). Предварительную пробоподготовку осуществляли с помощью шприцевых фильтров Chorgafil Xtra PTFE-45/13 с диаметром пор 0.45 мкм. Корреляционную функцию для каждой из выборок получали путем усреднения 10 кривых, каждая из которых накапливалась в течение 180 с. Гидродинамический диаметр частиц определяли с использованием метода регуляризации (ПО DynalS).

Ферментоподобную активность (пероксидазную/каталазную) золей диоксида церия исследовали в модельной реакции окисления люминола в присутствии пероксида водорода в фосфатном буферном растворе ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Sigma #1.04873),  $c = 100$  мМ, pH 7.4). При данном значении pH можно получить приемлемый квантовый выход хемилюминесценции люминола в реакционной смеси, содержащей пероксид водорода с концентрацией 10 мМ [44]. Раствор люминола (5-амино-1,2,3,4-тетрагидро-1,4-фталазиндион, гидразид 3-аминофталево́й кислоты, Sigma #123072,  $c = 1$  мМ) готовили растворением навески люминола (0.0885 г) в фосфатном буферном растворе (500 мл). Рабочий раствор пероксида водорода с концентрацией 1 М готовили разбавлением 30%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ос. ч., Химмед) дистиллированной водой. Регистрацию хемилюминесценции (ХЛ) осуществляли в пластиковых кюветках

объемом 2 мл на 12-канальном хемилюминометре Lum-1200 (ДИСофт, Россия). Для сопряжения компьютера и прибора использовали ПО PowerGraph (версия 3.3). Регистрацию аналитического сигнала проводили при комнатной температуре (20°C) и при термостатировании (30 и 36°C) непосредственно в кюветном отделении хемилюминометра. В пластиковую кювету, содержащую фосфатный буферный раствор (100 мМ), вносили аликвоты люминола ( $c = 50$  мкМ) и  $H_2O_2$  ( $c = 10$  мМ). Регистрировали фоновое свечение в течение 60 с, далее вносили аликвоту анализируемого золя  $SeO_2$  ( $c = 60$  мкМ). Общий объем реакционной смеси составлял 1 мл. В качестве аналитического сигнала использовали интегральную интенсивность (светосумму) хемилюминесценции, которая в меньшей степени зависит от условий проведения измерений, чем абсолютная интенсивность. Светосумма пропорциональна концентрации свободных радикалов, образующихся в реакционной смеси. Значение светосуммы  $S_{ХЛ}$  определяли как площадь под кривой хемилюминесценции за 10 мин.

Математическое моделирование кинетики хемилюминесценции люминола в присутствии пероксида водорода и диоксида церия проводили с помощью ПО Kinetic Analyser (версия 3.1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе для получения устойчивых коллоидных растворов диоксида церия использовали описанную ранее методику гидролиза нитрата церия(III) водным раствором аммиака в присутствии лимонной кислоты [45]. Последняя может образовывать комплексные соединения с церием(III) и (IV), в том числе сорбироваться на поверхности частиц  $SeO_2$ , стабилизируя его коллоидные растворы [46, 47]. Данная методика не требует нагрева реакционной смеси и обеспечивает получение нанокристаллического  $SeO_2$  при комнатной температуре, что позволило достоверно изучить влияние термической обработки на ферментоподобную активность диоксида церия.

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные золи включают в себя в качестве дисперсной фазы однофазный диоксид церия со структурой флюорита (PDF2 34-394). Заметное уширение рефлексов (рис. 1а) связано с высокой степенью дисперсности порошка  $SeO_2$ . Величина  $D_{ОКР}$  диоксида церия составляет 2 нм и при нагреве золя остается неизменной.

Данные ПЭМ высокого разрешения (рис. 1б) указывают на наличие в структуре наночастиц межплоскостных расстояний  $\sim 3.1$  Å, которые могут быть отнесены к плоскостям (111) в кристаллической решетке  $SeO_2$ , что подтверждает данные рентгенофазового анализа (рис. 1а). Средний

размер частиц диоксида церия по данным ПЭМ составляет около 3 нм.

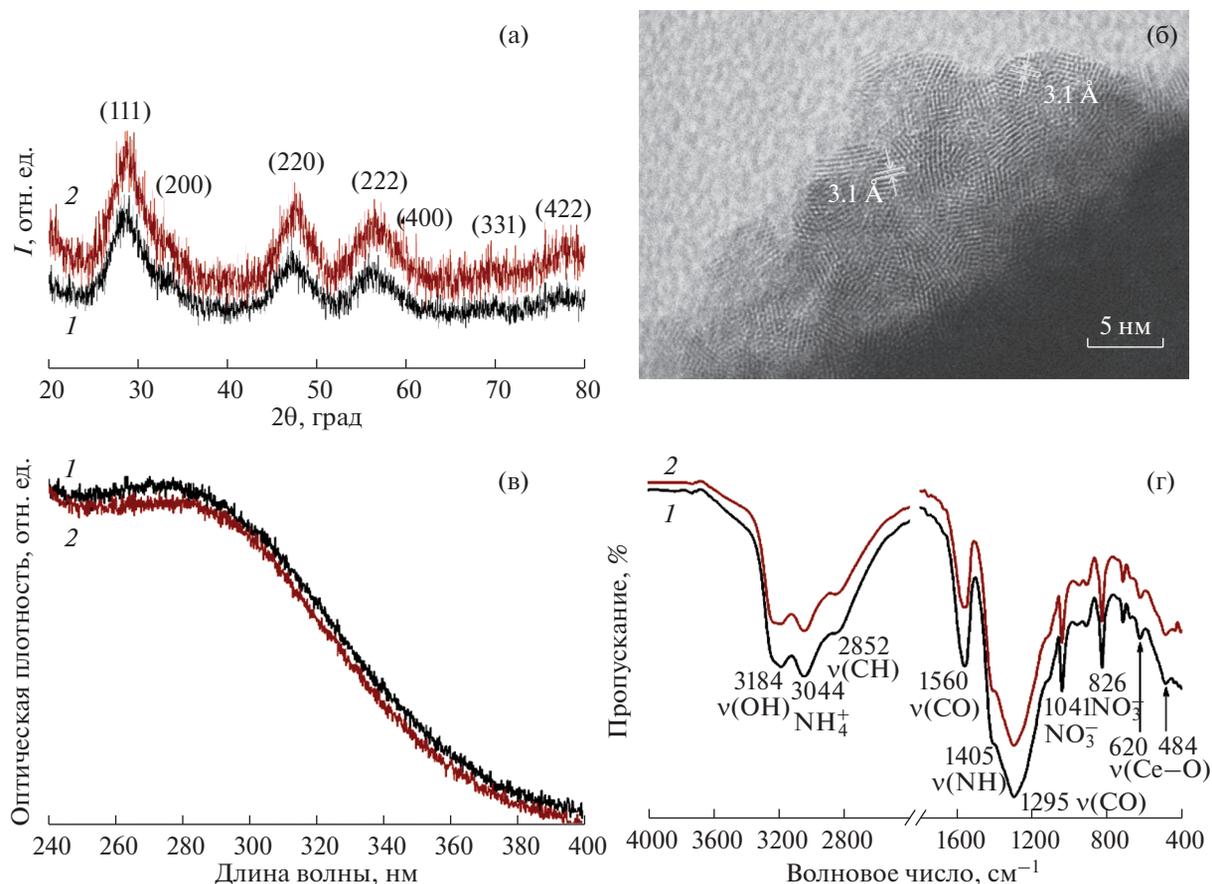
В спектрах поглощения в УФ-видимой области золей  $SeO_2$  (рис. 1в) наблюдается полоса поглощения в диапазоне длин волн 280–300 нм, характерная для диоксида церия, имеющего ширину запрещенной зоны  $\sim 3.3$  эВ.

В ИК-спектрах (рис. 1г) золей  $SeO_2$  присутствуют полосы поглощения, соответствующие характеристическим частотам колебаний связей C–O (1560, 1295  $cm^{-1}$ ) [48] и C–H (2852  $cm^{-1}$ ) [49] в цитрат-ионе. Полосы поглощения при 3044, 1405 (ион  $NH_4^+$ ) и 1041, 826  $cm^{-1}$  (ион  $NO_3^-$ ) указывают на присутствие в составе образцов примеси нитрата аммония [48]. Характеристические частоты колебаний связей Se–O наблюдаются при 620 и 484  $cm^{-1}$ . В ИК-спектрах также присутствует полоса поглощения  $H_2O$  (3184  $cm^{-1}$ ), интенсивность которой снижается при повышении температуры обработки золя  $SeO_2$ . Такое снижение может свидетельствовать об уменьшении степени гидроксильности поверхности наночастиц  $SeO_2$  [50].

Согласно данным динамического рассеяния света, в золях диоксида церия присутствуют как индивидуальные частицы  $SeO_2$ , так и их агрегаты (рис. 2а). Полученные размеры частиц включают в себя толщину двойного электрического слоя, поэтому они превышают размер частиц, определенный по данным рентгеновской дифракции и ПЭМ.

Увеличение температуры синтеза золя  $SeO_2$  от 20 до 80°C приводит к уменьшению гидродинамического диаметра индивидуальных частиц  $SeO_2$  в два раза (от 8 до 4 нм), вероятно, за счет изменения толщины двойного электрического слоя. При этом размер агрегатов с повышением температуры обработки увеличивается практически в два раза (от 26 до 56 нм). Наблюдаемое при этом уменьшение доли индивидуальных частиц на 13% (рис. 2б) позволяет предположить, что увеличение размера агрегатов происходит за счет индивидуальных частиц  $SeO_2$ .

Величина pH золей диоксида церия составляет 11. В щелочной среде поверхностные гидроксильные группы  $SeO_2$  диссоциируют, при этом поверхность наночастиц приобретает отрицательный заряд [51, 52]. Значение  $\zeta$ -потенциала исходного золя  $SeO_2$  составило  $-35 \pm 3$  мВ, что указывает на высокую агрегативную устойчивость полученных коллоидных растворов. Термическая обработка золей приводит к уменьшению абсолютной величины  $\zeta$ -потенциала до  $-24 \pm 3$  (при 40°C) и  $-19 \pm 2$  мВ (при 80°C). Полученная зависимость может свидетельствовать о сжатии двойного электрического слоя, что согласуется с



**Рис. 1.** Дифрактограммы порошков  $\text{CeO}_2$  (а), микрофотография ПЭМ наночастиц  $\text{CeO}_2$  (б), УФ-видимые спектры поглощения зольей  $\text{CeO}_2$  (в), ИК-спектры пропускания  $\text{CeO}_2$  (г). Образцы  $\text{CeO}_2$  получены при 20 (1) и 40°C (2).

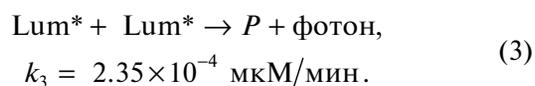
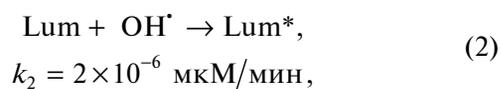
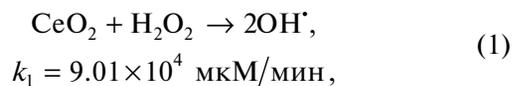
уменьшением гидродинамического диаметра частиц диоксида церия. Наиболее вероятно, что уменьшение толщины двойного электрического слоя происходит за счет дегидроксилирования поверхности наночастиц  $\text{CeO}_2$ , т.е. уменьшения концентрации ОН-групп, способных к диссоциации.

Гидродинамический диаметр и  $\zeta$ -потенциал частиц  $\text{CeO}_2$  изменяются симбатно с ферментоподобной активностью диоксида церия в модельной реакции окисления люминола пероксидом водорода. На рис. 3 приведены кинетические зависимости хемилюминесценции люминола в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  и зольей  $\text{CeO}_2$ , полученных в диапазоне температур 20–80°C.

Можно видеть, что все кинетические кривые, приведенные на рис. 3, имеют схожий характер. Во всех случаях добавление  $\text{CeO}_2$  в реакционную смесь приводит к увеличению интенсивности хемилюминесценции люминола, возникающей вследствие его окисления активными формами кислорода (прежде всего, гидроксил-радикалом). Такой эффект однозначно указывает на то, что золи нанокристаллического диоксида церия про-

являют выраженную пероксидазоподобную активность. Наличие такой ферментоподобной активности у нанокристаллического  $\text{CeO}_2$  подробно обсуждали ранее [53].

Математическое моделирование кинетики окисления люминола в присутствии диоксида церия позволило оценить константы скорости ( $k$ ) реакций разложения пероксида водорода (1), взаимодействия люминола с гидроксил-радикалом (2) и заключительной реакции хемилюминесценции люминола (3), где  $P$  – продукт реакции. Полученные константы скорости в целом согласуются с литературными данными [53].



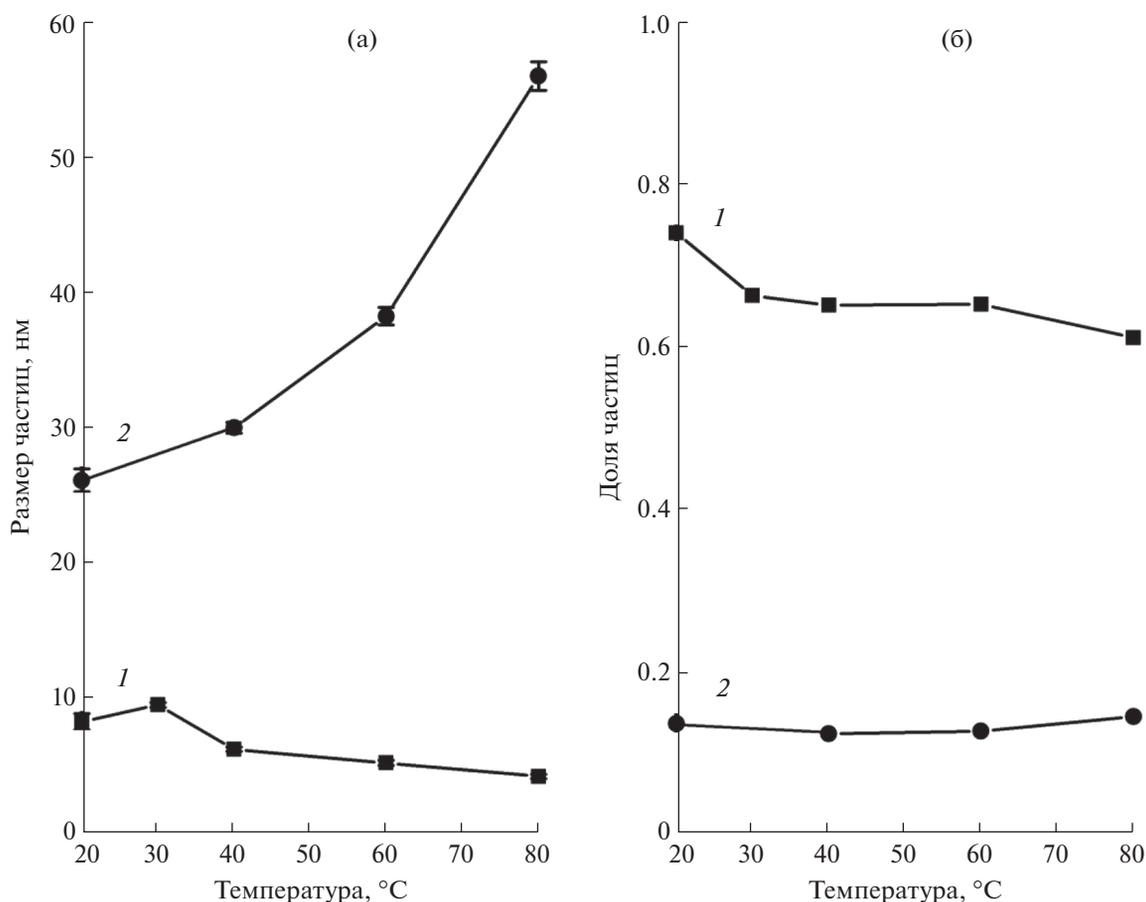


Рис. 2. Зависимость гидродинамического диаметра частиц CeO<sub>2</sub> (а) и доли частиц (б) от температуры обработки золя: 1 – частицы, 2 – агрегаты. Измерения проводили при 20 °С.

В то же время кинетические зависимости, полученные для CeO<sub>2</sub> (рис. 3), несколько отличаются от аналогичных зависимостей, регистрируемых для природного фермента – пероксидазы хрена [54]. Для пероксидазы хрена характерен постепенный рост интенсивности хемилюминесценции с выходом на постоянное значение. Напротив, добавление CeO<sub>2</sub> вызывает быстрое увеличение интенсивности хемилюминесценции и ее последующий спад. Анализ литературных данных [53, 54] позволил предположить, что наблюдаемое различие в кинетике хемилюминесценции связано с различием механизмов взаимодействия CeO<sub>2</sub> и пероксидазы хрена с пероксидом водорода. Наиболее вероятно, что в присутствии CeO<sub>2</sub> происходит разложение пероксида водорода с образованием свободных гидроксил-радикалов, которые непосредственно окисляют люминол (1)–(3). В свою очередь, в присутствии пероксидазы хрена окисление люминола происходит под действием продуктов обратимого окисления фермента, и образования свободных радикалов не происходит [54].

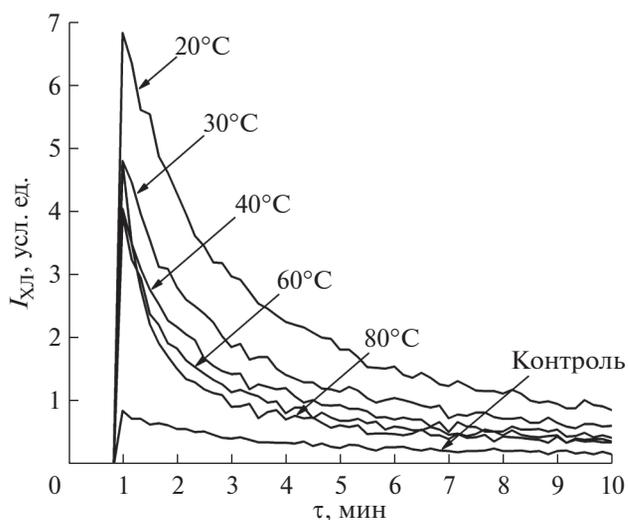
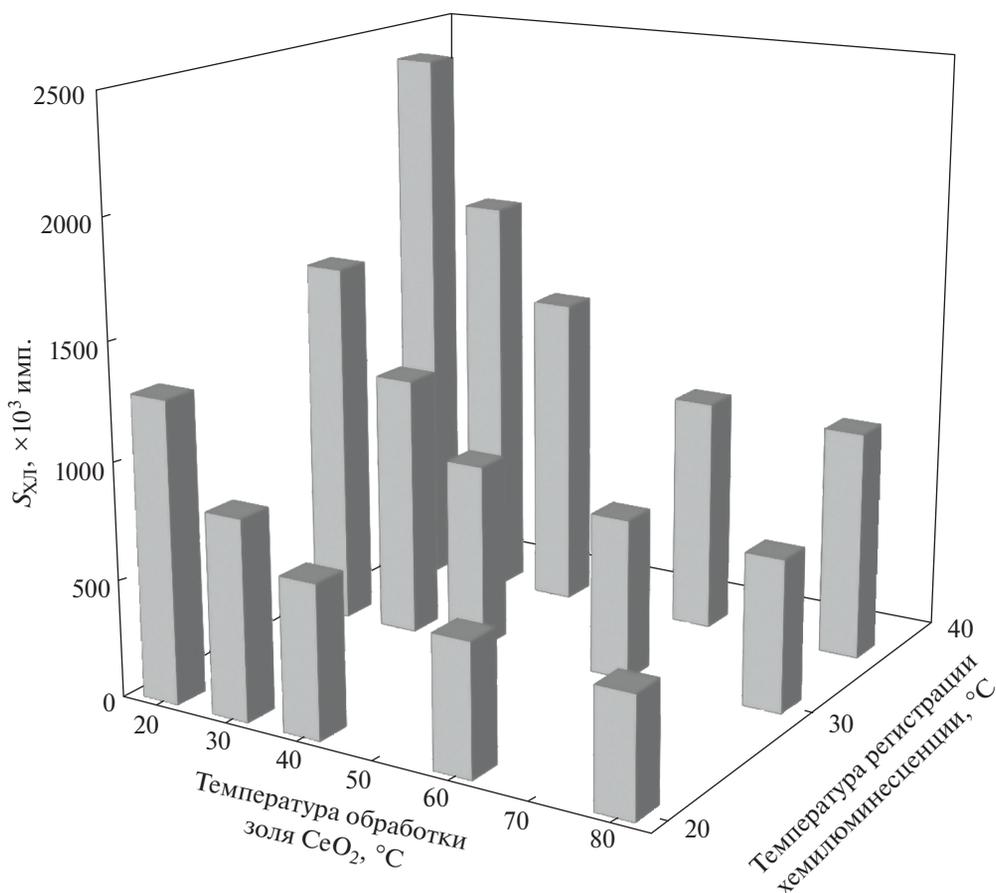


Рис. 3. Кинетические зависимости хемилюминесценции люминола (50 мкМ) в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 мМ) и золя CeO<sub>2</sub> (60 мкМ) в фосфатном буферном растворе (100 мМ, pH 7.4). Контроль: люминол и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в фосфатном буферном растворе без CeO<sub>2</sub>. Регистрация хемилюминесценции при 20 °С.



**Рис. 4.** Зависимости светосумм хемилюминесценции ( $S_{ХЛ}$ ) люминола (50 мкМ) в присутствии  $H_2O_2$  (10 мМ) и золя  $CeO_2$  (60 мкМ) в фосфатном буферном растворе (100 мМ, рН 7.4) от температуры обработки золя и температуры регистрации хемилюминесценции.

Необходимо отметить, что в литературе имеются данные о существовании ферментов, так называемых псевдопероксидаз, под действием которых происходит разложение пероксида водорода и генерация гидроксильных радикалов [55]. Такие ферменты способны расходовать пероксид водорода, тем самым катализируя окисление субстрата, поэтому их рассматривают в качестве аналогов пероксидаз. Таким образом, несмотря на различие в механизмах активности пероксидазы хрена и нанозима  $CeO_2$ , диоксид церия в итоге разлагает пероксид водорода и катализирует окисление люминола, что свидетельствует о его пероксидазоподобной активности.

Наиболее важный вывод, следующий из данных, представленных на рис. 3, заключается в том, что пероксидазоподобная активность диоксида церия зависит от температуры синтеза золя. Для количественного сопоставления ферментоподобной активности золей  $CeO_2$ , подвергнутых термообработке в диапазоне температур 20–80 °C, проанализированы зависимости светосумм от условий синтеза золей (рис. 4).

Как следует из рис. 4, при повышении температуры обработки золя  $CeO_2$  от 20 до 80 °C пероксидазоподобная активность диоксида церия уменьшается в 2.5 раза. Таким образом, активность диоксида церия по отношению к пероксиду водорода крайне чувствительна даже к относительно малым изменениям температуры обработки  $CeO_2$ , что в целом неожиданно для твердофазного материала.

Отметим, что для золей диоксида церия практически аналогичного состава в работе [43] была получена противоположная зависимость пероксидазоподобной активности от температуры синтеза. При этом авторы [43] показали, что с увеличением температуры синтеза  $CeO_2$  одновременно возрастает и размер частиц  $CeO_2$  в анализируемых золях, и его пероксидазоподобная активность. Возможной причиной такого поведения золей является проведение анализа ферментоподобной активности материала в кислой среде (ацетатный буфер, рН 4.5), поскольку в таких условиях  $CeO_2$  имеет более высокую растворимость и проявляет сильную прооксидантную активность. Необходи-

мо подчеркнуть, что используемая нами методика получения золь диоксида церия целенаправленно выбрана таким образом, чтобы свести к минимуму возможный рост частиц  $\text{CeO}_2$  в ходе синтеза.

Как видно из рис. 4, общий вид зависимости светосуммы от температуры синтеза золя  $\text{CeO}_2$  сохраняется и при других температурах анализа (30 и 36°C) ферментоподобной активности. При этом с увеличением температуры анализа величины светосумм для всех золь диоксида церия постепенно увеличиваются.

Для природных ферментов в литературе практически отсутствуют данные об зависимости их активности от температуры проведения анализа, так как модельные ферментативные реакции обычно проводят при стандартных условиях (25°C). Тем не менее, авторы [56] показали, что скорость разложения эстрогенов под действием пероксида водорода и пероксидазы хрена возрастает в диапазоне температур 5–35°C.

В случае природных ферментов снижение каталитической активности при нагревании обычно обусловлено конформационными изменениями и денатурацией. Например, в кислой среде (pH 3) активность пероксидазы хрена снижается в 1.5 раза в результате термической обработки (48.2°C) в течение 10 мин, а дальнейшее увеличение продолжительности обработки до 1 ч приводит к полной инактивации фермента [57]. В нейтральной среде при нагревании до 80°C в течение 1 ч наблюдается снижение пероксидазной активности фермента в 5 раз [58].

Наблюдаемое снижение ферментоподобной активности при термической обработке золя  $\text{CeO}_2$  (рис. 3 и 4) позволяет рассматривать этот нанозим в качестве лабильной субстанции. При этом вследствие относительно низких температур обработки рост частиц  $\text{CeO}_2$  практически невозможен в связи с низкой растворимостью диоксида церия, а также за счет присутствия лигандов на поверхности частиц. Так, в работе [59] показано, что размер частиц диоксида церия, стабилизированного полиакриловой кислотой, также практически не меняется при нагреве до 85°C и составляет в среднем 2 нм.

В качестве другого фактора, влияющего на ферментоподобную активность диоксида церия, зачастую рассматривают соотношение  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  на поверхности частиц  $\text{CeO}_2$  [59–62]. Тем не менее, в ряде недавних публикаций отсутствие  $\text{Ce}^{3+}$  на поверхности диоксида церия было надежно подтверждено данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при атмосферном давлении [41, 42].

Значительное влияние на ферментоподобную активность  $\text{CeO}_2$  оказывает химический состав

поверхности частиц [63, 64]. Поскольку поверхность частиц  $\text{CeO}_2$  покрыта гидроксильными группами, одним из ключевых факторов, определяющих его ферментоподобную активность, можно считать степень гидроксильности поверхности. Обнаруженное в настоящей работе снижение пероксидазоподобной активности диоксида церия при его низкотемпературной термической обработке согласуется с уменьшением гидроксильности поверхности частиц  $\text{CeO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что цитрат-стабилизированный золь диоксида церия, полученный при комнатной температуре, обладает пероксидазоподобной активностью по отношению к  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Установлена зависимость ферментоподобной активности золя  $\text{CeO}_2$  от термической обработки золя и температуры, при которой был проведен анализ активности материалов. Высказано предположение о том, что наиболее существенным фактором, оказывающим влияние на ферментоподобную активность, является состав поверхности частиц, в частности, концентрация поверхностных гидроксильных групп.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-13-00416).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao L., Zhuang J., Nie L. et al. // Nat. Nanotechnol. 2007. V. 2. № 9. P. 577. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.260>
2. Fu S., Wang S., Zhang X. et al. // Colloids Surfaces B Biointerfaces. 2017. V. 154. P. 239. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.03.038>
3. Wang S., Chen W., Liu A.-L. et al. // ChemPhysChem. 2012. V. 13. № 5. P. 1199. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100906>
4. Zhang Y., Li S., Liu H. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00219>
5. Jin L., Meng Z., Zhang Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 11. P. 10027. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01616>

6. *Li J., Liu W., Wu X. et al.* // *Biomaterials*. 2015. V. 48. P. 37.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.01.012>
7. *Jeyaraj M., Gurunathan S., Qasim M. et al.* // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 12. P. 1719.  
<https://doi.org/10.3390/nano9121719>
8. *Wu G., Berka V., Derry P.J. et al.* // *ACS Nano*. 2019. V. 13. № 10. P. 11203.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04229>
9. *Ali S.S., Hardt J.I., Quick K.L. et al.* // *Free Radic. Biol. Med.* 2004. V. 37. № 8. P. 1191.  
<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2004.07.002>
10. *Wu J., Wang X., Wang Q. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. № 4. P. 1004.  
<https://doi.org/10.1039/C8CS00457A>
11. *Nanozymology* / Ed. Yan X. Singapore: Springer, 2020  
<https://doi.org/10.1007/978-981-15-1490-6>
12. *Song W., Zhao B., Wang C. et al.* // *J. Mater. Chem. B* 2019. V. 7. № 6. P. 850.  
<https://doi.org/10.1039/C8TB02878H>
13. *Wang X., Qin L., Zhou M. et al.* // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. № 19. P. 11696.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03374>
14. *Yu Z., Lou R., Pan W. et al.* // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 99. P. 15513.  
<https://doi.org/10.1039/D0CC05427E>
15. *Fu Z., Zeng W., Cai S. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 604. P. 113.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.170>
16. *Zhao X., Li S., Yu X. et al.* // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 41. P. 21440.  
<https://doi.org/10.1039/D0NR05315E>
17. *Yang D., Chen Z., Gao Z. et al.* // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2020. V. 195. P. 111252.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111252>
18. *Wang S., Zheng H., Zhou L. et al.* // *Nano Lett.* 2020. V. 20. № 7. P. 5149.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01371>
19. *Cuahtecontzi-Delint R., Mendez-Rojas M.A., Bandala E.R. et al.* // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2013. V. 11. № 2. P. 781.  
<https://doi.org/10.1515/ijcre-2012-0055>
20. *Meng Y., Li W., Pan X. et al.* // *Environ. Sci. Nano*. 2020. V. 7. № 5. P. 1305.  
<https://doi.org/10.1039/C9EN01089K>
21. *Tang G., He J., Liu J. et al.* // *Exploration*. 2021. V. 1. № 1. P. 75.  
<https://doi.org/10.1002/EXP.20210005>
22. *Yang Y., Mao Z., Huang W. et al.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 35344.  
<https://doi.org/10.1038/srep35344>
23. *Zhu W., Wang L., Li Q. et al.* // *Molecules*. 2021. V. 26. № 12. P. 3747.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26123747>
24. *Liu Y., Zhang Y., Liu Q. et al.* // *Analyst*. 2021. V. 146. № 6. P. 1872.  
<https://doi.org/10.1039/D0AN02164D>
25. *Korsvik C., Patil S., Seal S. et al.* // *Chem. Commun.* 2007. № 10. P. 1056.  
<https://doi.org/10.1039/b615134e>
26. *Zhang J., Wang J., Liao J. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. № 42. P. 50236.  
<https://doi.org/10.1021/acsam.1c14831>
27. *Chen Z.-J., Huang Z., Huang S. et al.* // *Analyst*. 2021. V. 146. № 3. P. 864.  
<https://doi.org/10.1039/D0AN01755H>
28. *Zhu M., Wen Y., Song S. et al.* // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 37. P. 19104.  
<https://doi.org/10.1039/D0NR04177G>
29. *Singh S., Kumar U., Gittess D. et al.* // *J. Biomater. Appl.* 2021. V. 36. № 5. P. 834.  
<https://doi.org/10.1177/08853282211013451>
30. *Lin A., Sun Z., Xu X. et al.* // *Nano Lett.* 2022. V. 22. № 1. P. 508.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04454>
31. *Liu H., Liu J.* // *ChemNanoMat*. 2020. V. 6. № 6. P. 947.  
<https://doi.org/10.1002/cnma.202000132>
32. *Hu M., Korschelt K., Viel M. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 51. P. 44722.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b16307>
33. *Wu R., Wang W., Luo Q. et al.* // *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 2021.  
<https://doi.org/10.1007/s42114-021-00256-7>
34. *Korschelt K., Schwidetzky R., Pfitzner F. et al.* // *Nanoscale*. 2018. V. 10. № 27. P. 13074.  
<https://doi.org/10.1039/C8NR03556C>
35. *Sozarukova M.M., Proskurnina E. V., Popov A.L. et al.* // *RSC Adv.* 2021. V. 11. № 56. P. 35351.  
<https://doi.org/10.1039/D1RA06730C>
36. *Tian Z., Li J., Zhang Z. et al.* // *Biomaterials*. 2015. V. 59. P. 116.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.04.039>
37. *Lopes L.C., Barreto M.T.M., Gonçalves K.M. et al.* // *Enzyme Microb. Technol.* 2015. V. 69. P. 10.  
<https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2014.11.002>
38. *Soysal Ç., Söylemez Z.* // *J. Food Eng.* 2005. V. 68. № 3. P. 349.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.06.009>
39. *Veitch N.C., Smith A.T.* // *Horseradish peroxidase*. 2000. P. 107.  
[https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(00\)51002-2](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(00)51002-2)
40. *Singh S.* // *Front. Chem.* 2019. V. 7.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00046>
41. *Plakhova T.V., Romanchuk A.Y., Butorin S.M. et al.* // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 39. P. 18142.  
<https://doi.org/10.1039/C9NR06032D>
42. *Ghosalya M.K., Li X., Beck A. et al.* // *J. Phys. Chem. C* 2021. V. 125. № 17. P. 9303.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01718>
43. *Liu X., Wu J., Liu Q. et al.* // *J. Mater. Chem. B* 2021. V. 9. № 35. P. 7238.  
<https://doi.org/10.1039/D1TB00964H>
44. *Vladimirov Y.A., Proskurnina E. V.* // *Biochem.* 2009. V. 74. № 13. P. 1545.  
<https://doi.org/10.1134/S0006297909130082>
45. *Шекунова Т.О., Гиль Д.О., Иванова О.С. et al.* // *Наносистемы: физика, химия, математика* 2013. Т. 4. С. 83.

46. *Hancock M.L., Yokel R.A., Beck M.J. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 535. P. 147681.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147681>
47. *Getsova M., Todorovsky D., Enchev V. et al.* // *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* 2007. V. 138. № 5. P. 389.  
<https://doi.org/10.1007/s00706-007-0624-3>
48. *Nakamoto K.* // *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* Wiley, 2009.
49. *Xu D., Lei F., Chen H. et al.* // *RSC Adv.* 2019. V. 9. № 15. P. 8290.  
<https://doi.org/10.1039/C8RA10570G>
50. *Damatov D., Mayer J.M.* // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 67. P. 10281.  
<https://doi.org/10.1039/C6CC03790A>
51. *Vlasova N., Markitan O.* // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2022. V. 648. P. 129214.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129214>
52. *Nabavi M., Spalla O., Cabane B.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1993. V. 160. № 2. P. 459.  
<https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1417>
53. *Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Ivanov V.K.* // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2021. V. 12. № 3. P. 283.  
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-283-290>
54. *Izmailov D.Y., Proskurnina E.V., Shishkanov S.A. et al.* // *Biophysics.* 2017. V. 62. № 4. P. 557.  
<https://doi.org/10.1134/S0006350917040091>
55. *Vlasova I.* // *Molecules* 2018. V. 23. № 10. P. 2561.  
<https://doi.org/10.3390/molecules23102561>
56. *Auriol M., Filali-Meknassi Y., Adams C.D. et al.* // *Water Res.* 2006. V. 40. № 15. P. 2847.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.05.032>
57. *Pina D.G., Shnyrova A. V., Gavilanes F. et al.* // *Eur. J. Biochem.* 2001. V. 268. № 1. P. 120.  
<https://doi.org/10.1046/j.1432-1033.2001.01855.x>
58. *Saraiva J., Oliveira J.C., Lemos A. et al.* // *Int. J. Food Sci. Technol.* 1996. V. 31. № 3. P. 223.  
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.1996.00342.x>
59. *Ju X., Hubalek Kalbacova M., Šmíd B. et al.* // *J. Mater. Chem. B* 2021. V. 9. № 36. P. 7386.  
<https://doi.org/10.1039/D1TB00706H>
60. *Lee S.S., Song W., Cho M. et al.* // *ACS Nano.* 2013. V. 7. № 11. P. 9693.  
<https://doi.org/10.1021/nn4026806>
61. *Baldir V., Bedioui F., Mignet N. et al.* // *Nanoscale.* 2018. V. 10. № 15. P. 6971.  
<https://doi.org/10.1039/C8NR00325D>
62. *Gupta A., Das S., Neal C.J. et al.* // *J. Mater. Chem. B* 2016. V. 4. № 19. P. 3195.  
<https://doi.org/10.1039/C6TB00396F>
63. *Baldir V., Yadav N., Bia N. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 37. P. 42056.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c08778>
64. *Lord M.S., Berret J.F., Singh S. et al.* // *Small.* 2021. V. 17. № 51. P. 2102342.  
<https://doi.org/10.1002/smll.202102342>

---

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

---

УДК 544.344:539.23

**СИНТЕЗ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ СМЕСИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА  
ВАНАДИЛА И КИСЛОРОДА: МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ**© 2022 г. В. А. Шестаков<sup>a, b, \*</sup>, Л. В. Яковкина<sup>a</sup>, В. Н. Кичай<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия<sup>b</sup>Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,  
ул. Ленинградская, 113, Новосибирск, 630008 Россия

\*e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 27.06.2022 г.

Проведено термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование процесса синтеза диоксида ванадия из ацетилацетоната ванадила  $\text{VO}(\text{acac})_2$  и кислорода в атмосфере аргона. При термодинамическом моделировании использовали метод расчета химических равновесий, основанный на минимизации энергии Гиббса системы. В экспериментальной части работы для синтеза пленок применяли методику химического осаждения из газовой фазы. Результаты термодинамического моделирования и полученные экспериментальные данные могут быть полезны при разработке методов получения пленок, пригодных для применения в твердотельных устройствах.

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, CVD-процесс, тонкие пленки, диоксид ванадия

DOI: 10.31857/S0044457X22600608

**ВВЕДЕНИЕ**

С момента открытия у диоксида ванадия  $\text{VO}_2$  фазового перехода [1] он уже более полувека привлекает внимание исследователей как с научной, так и с практической точки зрения.

Фазовый переход 1 рода полупроводник  $\leftrightarrow$  металл, наблюдаемый в диоксиде ванадия при температуре, близкой к комнатной (340 K), сопровождается изменением моноклинной  $M1(P2_1/c)$  структуры на тетрагональную ( $P4_2/mnm$ ) и характеризуется резким изменением электрических, оптических и механических свойств.

Скачок проводимости до пяти порядков при изменении температуры позволяет использовать  $\text{VO}_2$  в таких приборах, как резистивные переключатели, запоминающие элементы [2–7], изменение оптических свойств – в качестве голографических записывающих сред [8], настраиваемых зеркал отражения, в энергоэффективных окнах [9, 10]. Изменение механических свойств используется для создания микро- электромеханических устройств [11, 12]. Отмечается перспективность применения  $\text{VO}_2$  в MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) технологии [13].

В настоящее время для всех указанных применений наиболее приемлемым является диоксид

ванадия в виде тонких пленок, так как константы решетки во время фазового перехода изменяются на ~1%, что приводит к растрескиванию массивных образцов. Поэтому работы по разработке способов получения и исследования таких пленок являются весьма актуальными.

Из фазовой диаграммы системы V–O [14] следует, что кроме индивидуальных соединений типа  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  в системе возможно образование оксидов фаз Магнели ( $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ) и фаз Вадсли ( $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ ). Из-за столь большого количества оксидных полиморфов синтез целевой моноклинной фазы  $\text{VO}_2(M1)$  существенно затруднен по причине узкого интервала парциальных давлений кислорода ( $p = 2 \pm 0.2$  Торр), в котором может быть получена эта фаза [15, 16]. В [17] было изучено влияние на процесс синтеза пленок методом LP CVD (Low pressure chemical vapor deposition) таких параметров, как температура, давление кислорода и дизайн реактора. Так, экспериментально были установлены условия получения пленок  $\text{VO}_2$  моноклинной структуры в этом сложном многопараметрическом процессе.

Целью данной работы было моделирование CVD (Chemical Vapor Deposition) процесса синтеза  $\text{VO}_2$  из газовой фазы ацетилацетоната ванадила ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$ ) и кислорода в присутствии аргона в

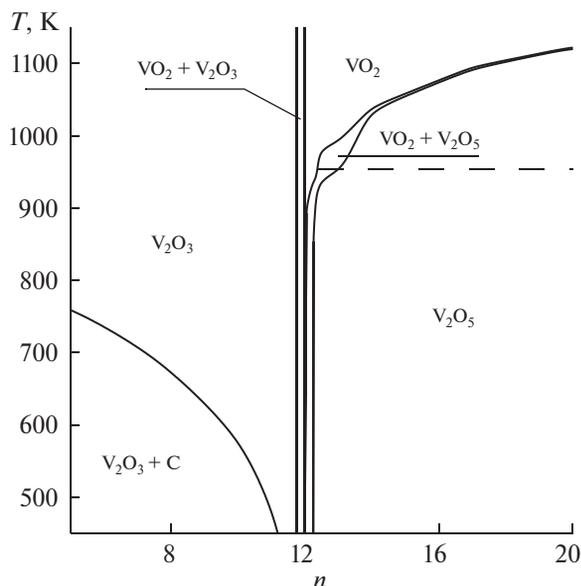


Рис. 1. CVD-диаграмма, рассчитанная для системы на основе исходной смеси  $C_{10}H_{14}O_5V + Ar + nO_2$ . Штриховой линией отмечено плавление  $V_2O_5$ .

качестве газа-носителя и сравнение его результатов с экспериментальными данными. Хотя в литературе не найдено работ по термодинамическому моделированию CVD-синтеза  $VO_2$ , оно активно используется для описания процессов получения покрытий из газовой фазы [18–20]). Так, в [18] было проведено термодинамическое моделирование CVD-процесса в системе Si–B–N–C–H, и показана возможность образования фазовых комплексов, полученных экспериментально в [21].

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**Метод расчета.** Посредством минимизации энергии Гиббса системы определяли состав ее фазовых комплексов и газовой фазы для условий, близких к условиям эксперимента<sup>1</sup>.

Расчет проводили в предположении, что газовая фаза представляет собой равновесный идеальный газ, образованный из молекулярных форм, а конденсированные фазы являются фазами постоянного состава. Возможность образования твердых соединений переменного состава не учитывали в связи с отсутствием данных об их термодинамических свойствах. Предполагали

<sup>1</sup> Фазовый комплекс представляет собой совокупность конденсированных фаз, находящихся в термодинамическом равновесии между собой, а также с газовой фазой. Таким образом, при расчете определяли, какие фазы образуют фазовый комплекс при заданных температуре и давлении в реакторе.

также, что CVD процесс осуществляется в квази-равновесном режиме. При расчете была использована термодинамическая информация о свойствах индивидуальных соединений и стандартное программное обеспечение из банка данных “Свойства материалов электронной техники” ИНХ СО РАН [22]. Основной информационный фонд указанного банка данных являлись результаты [23]. Кроме того, были использованы данные по термодинамическим свойствам оксидов ванадия из [24].

Расчет CVD-диаграммы системы на основе исходной смеси  $C_{10}H_{14}O_5V + Ar + nO_2$ , где параметр  $n$  варьировался от 5 до 20, проводили для  $p = 270$  Па в температурном интервале 450–1150 К. Учитывали также возможность образования следующих конденсированных фаз постоянного состава:  $V$ ,  $V_3O_7$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $V_8O_{15}$ ,  $V_7O_{13}$ ,  $V_6O_{11}$ ,  $V_5O_9$ ,  $V_4O_7$ ,  $V_3O_5$ ,  $V_2O_5(2)$ ,  $VO_2(2)$ ,  $V_2O_3$ ,  $VO$ ,  $C$  (графит) и 57 молекулярных форм газовой фазы. В скобках указано общее число фаз, способных образовываться в исследуемом температурном интервале.

**Результаты расчета.** CVD-диаграмма, определяющая условия образования фаз и фазовых комплексов в зависимости от параметров синтеза, для указанной выше системы представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, образование диоксида ванадия ( $VO_2$ ) можно ожидать лишь в довольно узкой области изменения параметра  $n$ , определяющего содержание кислорода в исходной смеси. При этом, как показывают расчеты, однофазный продукт – диоксид ванадия – образуется только в том случае, когда содержание в системе кислорода соответствует  $n = 12$ , т.е. стехиометрии реакции:



Согласно материальному балансу состава системы, положение на рисунке пограничной линии  $V_2O_3 + C|V_2O_3$  определяется равновесием<sup>2</sup>:  $2CO_2 + C + H_2 = 3CO + H_2O$ . В окрестности  $n = 12$  образуются фазовые комплексы  $V_2O_3 + VO_2$  или  $V_2O_5 + VO_2$ . Содержание диоксида ванадия в этих комплексах представлено на рис. 2. Поскольку состав фазовых комплексов связан с содержанием в газовой фазе различных молекулярных форм, для двух температур была определена зависимость состава газовой фазы от величины параметра  $n$ . Результаты расчета представлены на рис. 3 и 4<sup>3</sup>. Существенные различия в левой части рис. 3 и 4 (при  $n < 12$ ) связаны с тем, что при 700 К соответствующая изотерма на рис. 1 проходит через область существования фазового комплекса  $V_2O_3 + C$ .

<sup>2</sup> Предполагается, что при повышении температуры реакция протекает в прямом направлении.

<sup>3</sup> Очевидно, что содержание аргона в газовой фазе не зависит от параметра  $n$ , поэтому на рис. 3, 4 оно не показано.

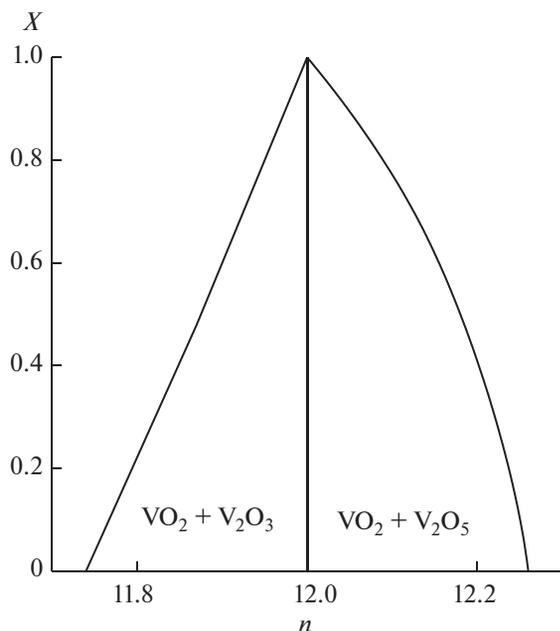
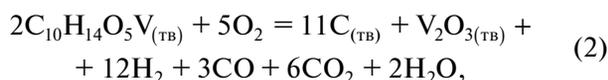


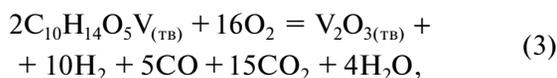
Рис. 2. Мольная доля диоксида ванадия в фазовых комплексах  $V_2O_3 + VO_2$  и  $V_2O_5 + VO_2$ ,  $T = 853$  К.

Исходными веществами в этом синтезе были твердый  $C_{10}H_{14}O_5V$  и кислород. По данным, приведенным на рис. 1–4, с учетом материального баланса примерные суммарные реакции, отвечающие полям образования различных фаз и фазовых комплексов на рис. 1, могут быть представлены в виде:

Для поля  $V_2O_3 + C$ :

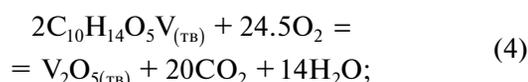


для поля  $V_2O_3$ :



для поля  $V_2O_3$  параллельно с реакцией (3) идет реакция (1);

при  $n = 12$  идет реакция (1), для поля  $VO_2 + V_2O_5$  параллельно с реакцией (1) идет реакция:



для поля  $V_2O_5$  – реакция (4).

По результатам термодинамического моделирования можно сделать следующие выводы:

1. Диоксид ванадия может быть получен только в очень узкой области изменения содержания кислорода ( $n = 12 \pm 0.2$ ) в исходной смеси (рис. 1, 2).

2. Как показали расчеты (рис. 3, 4), при образовании диоксида ванадия  $VO_2$  ( $n = 12$ ) в равно-

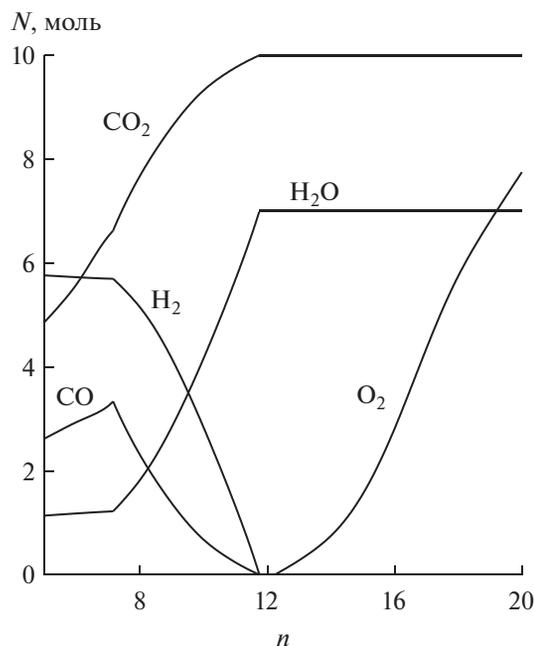


Рис. 3. Содержание молекулярных форм в газовой фазе, полученной из исходной смеси, в зависимости от параметра  $n$  при 700 К.

весной газовой фазе отсутствует кислород. Однако при образовании  $V_2O_5$  ( $n > 12$ ) равновесная газовая фаза всегда содержит кислород. Это обстоятельство позволяет предложить для полу-

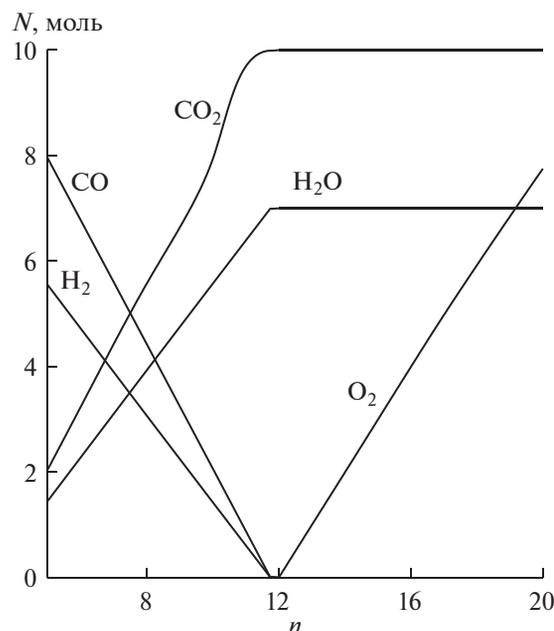


Рис. 4. Содержание молекулярных форм в газовой фазе в зависимости от параметра  $n$  при 1100 К.

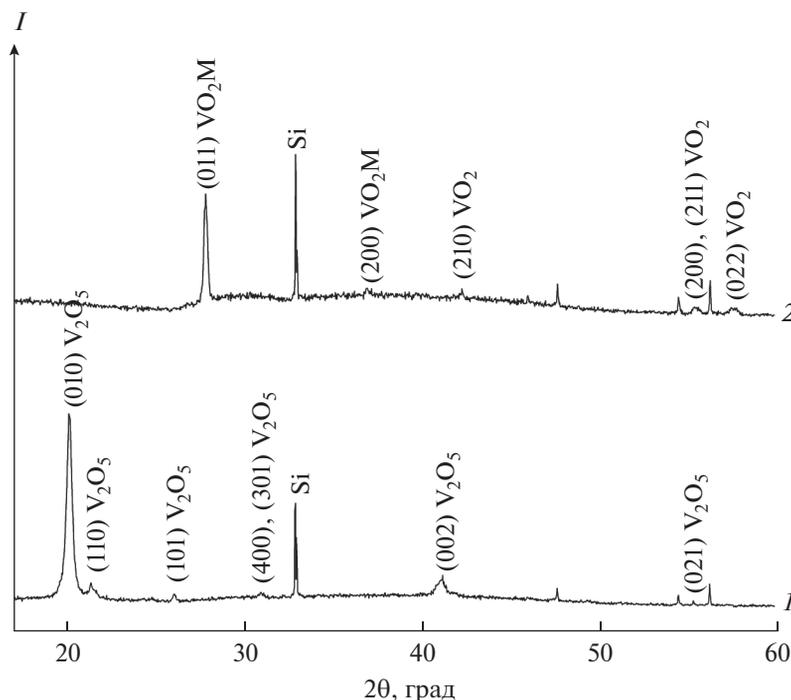


Рис. 5. Дифрактограмма пленки  $V_2O_5$ , полученной золь-гель методом до (1) и после отжига (2).

чения практически чистого диоксида ванадия следующую методику.

Полученный при избытке кислорода в газовой фазе  $V_2O_5$  (на один моль ацетилацетоната во входном газовом потоке должно быть более 12 молей кислорода) отжигается в атмосфере инертного газа либо в условиях вакуума. При этом можно ожидать, что  $V_2O_5$  перейдет в диоксид ванадия, и образец станет однофазным.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методы исследований

Фазовый состав кристаллической структуры получаемых пленок исследовали с помощью метода рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $CuK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ , шаг  $0.03^\circ$ , накопление 1–5 с в режиме  $\theta - 2\theta$ ). Индексирование дифрактограмм проводили с использованием программы Search Match и данных картотеки PDF [25].

**Эксперимент 1.** По результатам термодинамического моделирования сделан вывод (2), что диоксид ванадия может быть получен отжигом  $V_2O_5$  в атмосфере инертного газа либо в условиях вакуума. Отметим, что методы получения диоксида ванадия отжигом пленок пентаоксида ванадия в вакууме, инертной атмосфере или атмосфере водорода описаны в литературе (например, [26, 27]).

Тем не менее было решено проверить этот вывод собственным экспериментом.

**Методика эксперимента.** В качестве исходного вещества в Эксперименте 1 использовали готовую пленку, полученную из  $VO(acac)_2$  золь-гель методом по методике [28], предоставленную ИФП СО РАН. Далее эту пленку отжигали в вакууме при температуре  $580^\circ C$  в течение 4 ч.

**Результаты эксперимента 1.** На рис. 5 представлены дифрактограммы исходной пленки  $V_2O_5$  (а) и после четырехчасового отжига при  $580^\circ C$  (б). Как следует из рис. 5а, исходная пленка представляет собой чистую поликристаллическую орторомбическую фазу  $V_2O_5$ , относящуюся к пр. гр.  $Pmnn$ . Отжиг этой пленки в вакууме при температуре  $580^\circ C$  переводит ее в моноклинную модификацию  $VO_2$  пр. гр.  $P2_1/c$  (рис. 5, кривая 2).

**Эксперимент 2.** Согласно рис. 1, 2, в системе V–O можно ожидать образование двухфазного комплекса  $VO_2 + V_2O_5$ . С другой стороны, фрагмент фазовой диаграммы V–O из [29] (см. рис. 6) свидетельствует о невозможности существования такого комплекса. Эксперимент 2 позволяет выяснить этот вопрос.

**Методика эксперимента.** Методика синтеза пленок (LP CVD) из ацетилацетоната ванадила подробно изложена в [17]. В указанной работе была синтезирована однофазная пленка  $VO_2$ , но можно ожидать, что данная методика при варь-

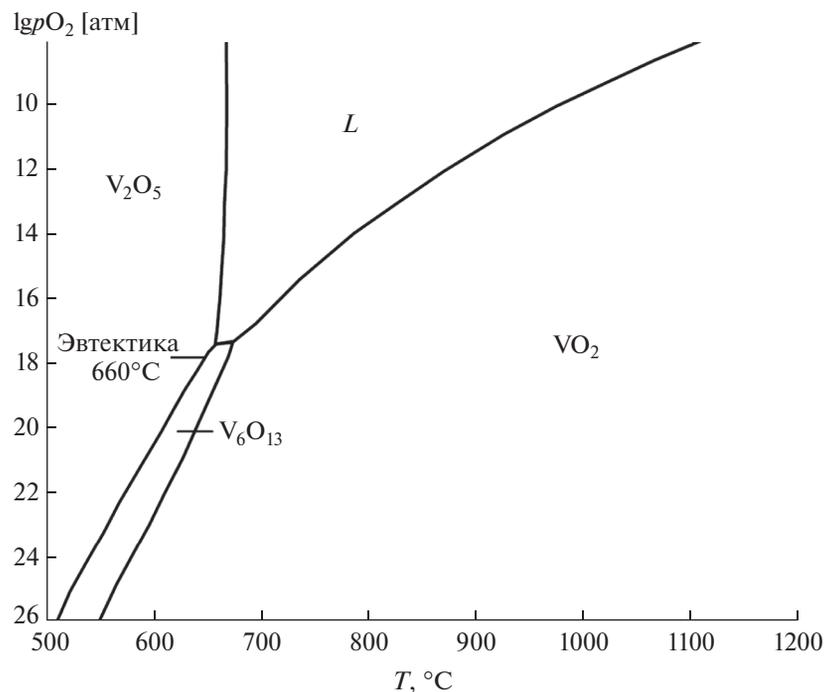


Рис. 6. Фрагмент фазовой диаграммы V–O согласно [29].

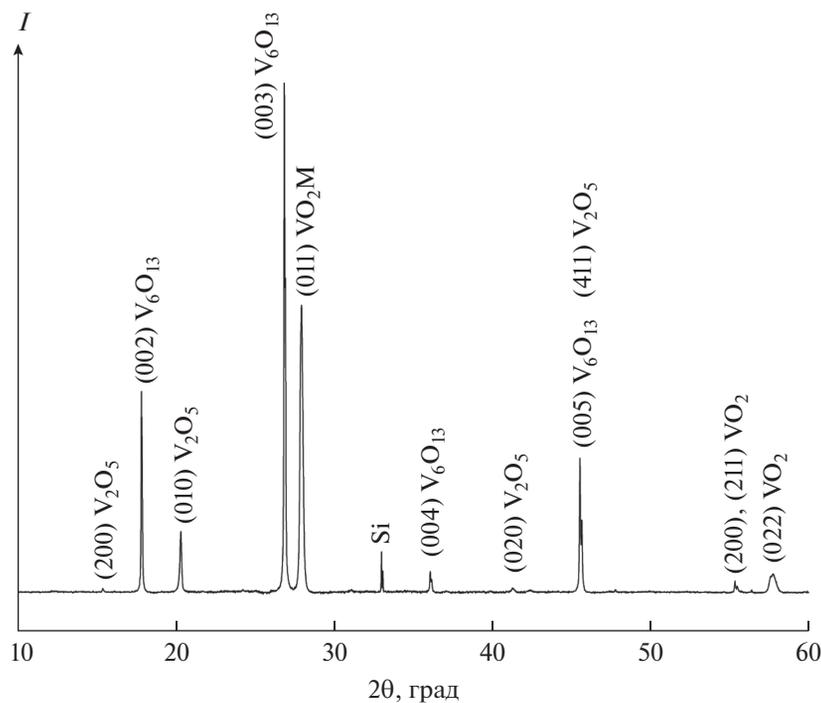


Рис. 7. Дифрактограмма пленки, содержащей стабильные фазы  $V_2O_5$  и  $VO_2$  в присутствии метастабильной фазы  $V_6O_{13}$ .

ровании параметров процесса синтеза позволит получить фазовый комплекс  $VO_2 + V_2O_5$ . С этой целью в настоящей работе мы варьировали температуру синтеза.

**Результаты эксперимента 2.** Экспериментально обнаружено появление фазы  $V_2O_5$  в составе трехфазного комплекса  $VO_2 + V_6O_{13} + V_2O_5$  при повышении температуры синтеза до  $600^\circ C$ .

На рис. 7 представлена дифрактограмма упомянутого выше комплекса. Отметим, что такой набор фаз характерен для пленок, получаемых различными методами, включая LP CVD [17].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

(сопоставление результатов моделирования и эксперимента)

Сделанный в результате термодинамического моделирования вывод о том, что  $\text{VO}_2$  может быть получен лишь в узкой области изменения содержания кислорода в исходной смеси, находится в соответствии с экспериментальными данными [15, 16].

На рис. 1 и 2 показана возможность существования в системе двухфазного комплекса  $\text{VO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ . Однако, как показано выше, экспериментально был получен трехфазный комплекс  $\text{VO}_2 + \text{V}_6\text{O}_{13} + \text{V}_2\text{O}_5$ . Эти результаты не противоречат друг другу, если принять во внимание данные о метастабильности фазы  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  [30].

Сделанный при термодинамическом моделировании вывод о том, что  $\text{VO}_2$  может быть получен путем отжига  $\text{V}_2\text{O}_5$  в атмосфере инертного газа либо в условиях вакуума, полностью подтверждается приведенными экспериментальными результатами и литературными данными [26–28].

Из рис. 3 и 4 становится ясно, почему при отжиге в вакууме происходит образование оксида ванадия со степенью окисления 4+. Дело в том, что этот оксид может находиться в термодинамическом равновесии с газовой фазой, в которой практически отсутствует кислород.

Таким образом, результаты термодинамического моделирования не находятся в противоречии с экспериментальными данными. Более того, они объясняют эти данные.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morin F.J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 3. P. 34.
2. *Yang Z., Ko C., Ramanathan S.* // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. V. 41. P. 337. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100347>
3. *Nakano M., Shibuya K., Ogawa N. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 153503. <https://doi.org/10.1063/1.4824621>
4. *Kats M.A., Blanchard R., Zhang S. et al.* // *Phys. Rev.* 2013. V. 3. № 4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.041004>
5. *Rios C., Hosseini P., Wright C.D. et al.* // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 1372. <https://doi.org/10.1002/adma.201304476>
6. *Fan L., Chen Y., Lin Q. et al.* // *ACS Publ.* 2016. V. 8. № 48. P. 4839971. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02311>
7. *Vevthade V., Lee S.* // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128. 231101. <https://doi.org/10.1063/5.0027690>
8. *Hu Y., Lin C.H., Min S. et al.* // *J. Optoelectron. Adv. M.* 2017. V. 8. P. 345. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1702.06412>
9. *Yuanyuan C., Yujie K., Chang L. et al.* // *Joule.* 2018. V. 2. № 9. P. 1707.
10. *Chen S., Lai J., Dai J. et al.* // *Opt. Express.* 2009. V. 7. № 26. P. 24153. <https://doi.org/10.1364/OE.17.024153>
11. *Cao J., Gu Y., Fan W., Chen L.Q.* // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 2667. <https://doi.org/10.1021/nl101457k>
12. *Jin P., Nakao S., Swain M. et al.* // *Thin Solid Films.* 1999. V. 343–344. P. 134. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01646-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01646-0)
13. *Pergament A.L., Stefanovich G.B., Velichko A.A.* // *J. Sel. Top. Nano Electron. Comput.* 2013. V. 1. P. 24. <https://doi.org/10.1155/2015/654840>
14. *Wredit H.A.* // *Bull. Alloy phase Diagram.* 1989. V. 10. P. 271.
15. *Nag J., Haglund R.F.* // *J. Phys. Condens. Mater.* 2008. V. 20. P. 264016. <https://doi.org/10.1088/0953-984/20/26/264016>
16. *Balu R., Ashrit P.V.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 021904. <https://doi.org/10.1063/1.2834367>
17. *Yakovkina L.V., Mutilin S.V., Prinz V.Ya. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 4061. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0669-y>
18. *Shestakov V.A., Kosinova M.L.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2021. V. 70. № 2. P. 283. [*Шестаков В.А., Косинова М.Л.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. Т. 70. № 2. С. 283.] <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3083-9>
19. *Shestakov V.A., Kosinova M.L.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1703. [*Шестаков В.А., Косинова М.Л.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 11. С. 1585.] <https://doi.org/10.31857/S0044457X21110155>
20. *Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 898. [*Шестаков В.А., Косыаков В.И., Косинова М.Л.* // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 6. С. 829.] <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060215>
21. *Merenkov I.S., Katsui H., Khomyakov M.N. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 5123. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.006>

22. *Kuznetsov F.A., Titov V.A.* Materials/CODATA Bulletin: Abstracts. 11th Int. CODATA Conference, Karlsruhe, Germany, № 68. 1988. P. 9.
23. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Гурвич Л.В. и др. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. I. 623 с.
24. *Kang Y.B.* // J. Eur. Cer. Soc. 2012. V. 32. P. 3187. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.045>
25. Powder diffraction Files Inorganic Phases (2010) International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
26. *Berezina O.Ya., Velichko A.A., Lugovskaya L.A. et al.* // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 5. P. 505. [*Березина О.Я., Величко А.А., Луговская Л.А. и др.* // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 5. С. 577. <https://doi.org/10.1134/S0020168507050123>
27. *Vinogradova O.P., Obyknovennaya I.E., Sidorov A.I. et al.* // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 4. P. 768. [*Виноградова О.П., Обыкновенная И.Е., Сидоров А.И. и др.* // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 4. С. 734. <https://doi.org/10.1134/S1063783408040288>
28. *Berezina O., Kirienko D., Pergament A. et al.* // Thin Solid Films. 2015. V. 574. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.058>
29. *Potember R.S., Speck K.R.* // SPIE Sol-Gel Optics. 1990. V. 180. P. 753. <https://doi.org/10.1117/12.22575>
30. *Akande A.A., Liganiso E.C., Dhonge B.P. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 151. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.055>

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49+543.554.6+661.848+548.31

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ  
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ ПО ОТНОШЕНИЮ  
К КАТИОНУ КАДМИЯ© 2022 г. И. С. Иванова<sup>a</sup>, Г. С. Цебрикова<sup>b, \*</sup>, А. Б. Илюхин<sup>a</sup>, Е. Н. Пятова<sup>a</sup>,  
В. П. Соловьев<sup>b</sup>, В. Е. Баулин<sup>c</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>b</sup><sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия<sup>c</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
Северный пр-д, 1, Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

\*e-mail: tsebrikova@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение комплексов  $[\text{CdL}^1(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (I),  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CdI}_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (II), где  $\text{L}^1$  – 1,8-бис[(дифенилфосфорил)метокси]-3,6-диоксаоктан, и  $[\text{Cd}(\mu\text{-L}^2)_2\text{I}_2]_n$  (III), где  $\text{L}^2$  – 1,3-бис[оксиметил(дифенилфосфорил)]пропан. Структуры I и II – первые примеры моноядерных комплексов кадмия с фосфорилподандом. Структура III образована 1D-цепями. Описан синтез 2,6-бис[2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксиметил]пиридина ( $\text{L}^3$ ). Методом спектрофотометрического титрования в ацетонитриле определены константы устойчивости комплексов нитрата кадмия с подандами  $\text{L}^2$  и  $\text{L}^3$ . Обнаружено, что лиганд  $\text{L}^3$  образует в растворе не только комплекс состава 1 : 1 (M : L) ( $\lg\beta_1 = 4.92 \pm 0.11$ ), но и биядерный комплекс состава 2 : 1 ( $\lg\beta_2 = 9.42 \pm 0.11$ ), что приводит к связыванию 85.1% ионов  $\text{Cd}^{2+}$  при начальных концентрациях реагентов 0.1 мМ. В тех же условиях поданд  $\text{L}^2$  связывает в комплекс состава 1 : 1 ( $\lg\beta_1 = 3.98 \pm 0.21$ ) лишь 37.4% ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Проверены ионоselectивные свойства  $\text{L}^1$ – $\text{L}^3$  в качестве активных компонентов полимерных пластифицированных мембран ионоselectивных электродов. Обнаружена высокая кадмиевая селективность поданда  $\text{L}^3$ , которая, по всей видимости, обусловлена образованием в растворе комплексов с высокими константами устойчивости.

**Ключевые слова:** фосфорилподанды, кадмий, PCA, УФ-Вид и ИК-спектроскопия, константы устойчивости комплексов, ионометрия

**DOI:** 10.31857/S0044457X22600943

## ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–4], что в различных отраслях промышленности, таких как гальваника, производство керамики, сплавов, аккумуляторов, стабилизаторов пластмасс, пигментов и полупроводниковых наноматериалов, применяется кадмий. В процессе производства образуются твердые и жидкие отходы, которые попадают в окружающую среду и накапливаются в питьевой воде и пищевых продуктах [5–7]. Основной причиной загрязнения кадмием сельскохозяйственных культур является использование большого количества фосфорных удобрений [4]. Кадмий и все его соединения ядовиты почти для всех форм жизни, что обусловлено его способностью связывать серосодержащие ферменты и аминокислоты, он яв-

ляется установленным канцерогеном для животных и человека [4, 8]. Поэтому в различных отходах и сточных водах его необходимо определять с целью удаления и дальнейшей переработки [9, 10].

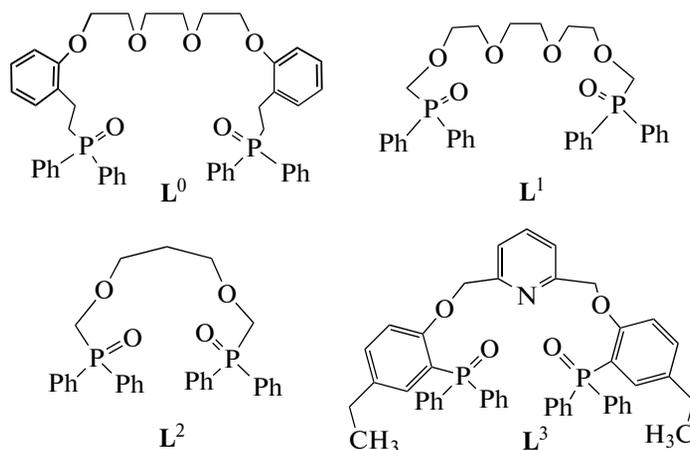
Одним из подходов к селективному связыванию ионов металлов является использование органических соединений, способных к образованию супрамолекулярных комплексов “гость–хозяин” за счет нековалентных взаимодействий [11]. Поиск таких кадмий-селективных лигандов является важной задачей для определения кадмия в биологических образцах, почве, воде и воздухе [8].

Ациклические полиэфиры – поданды – обладают способностью образовывать липофильные молекулярные комплексы с ионами металлов и органическими молекулами [12–17]. Это свой-

ство позволяет использовать их в качестве экстрагентов, активных компонентов сорбентов импрегнированного типа и пластифицированных полимерных мембран ионоселективных электродов (ИСЭ). Среди ациклических полиэфигов различного строения [14, 18–26] одними из эффективных лигандов для связывания ионов *s*-, *d*- и *f*-элементов являются фосфорилподанды, концевые группы которых представляют собой фрагменты конформационно жестких 2-фосфорилзамещенных фенолов. Такие поданды образуют комплексы с катионами органических аминов [22], щелочных металлов [14, 23, 24, 26], некоторых *f*-элементов [27], катионом кадмия [28–31]. Кроме того, потенциально гексадентатный 1,8-*bis*[2-(дифенилфосфорилэтил)феноксид]-3,6-диоксаоктан ( $L^0$ ) обладает кадмиевой селективностью [29].

Фосфорилподанды являются синтетически доступными лигандами; электронодонорная способность их фосфорильных групп и стерическая доступность для иона металла могут регулироваться введением различных заместителей при атоме фосфора. В сочетании с изменением длины и жесткости полиэфирной цепи это позволяет управлять комплексообразующими и селективны-

ми свойствами подандов. В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного и рентгено-структурного анализа новые координационные соединения кадмия с подандами, имеющими в качестве концевой группы конформационно гибкий фрагмент дифенилфосфорилметанола:  $[CdL^1(NCS)_2(H_2O)_2]$  и  $[Cd(L^1)_2(H_2O)_2][CdI_4] \cdot 0.5H_2O$ , где  $L^1$  – потенциально гексадентатный 1,8-*bis*[(дифенилфосфорил)метокси]-3,6-диоксаоктан, и  $[Cd(\mu-L^2)_2]_n$ , где  $L^2$  – потенциально тетрадентатный 1,3-*bis*[(дифенилфосфорил)метокси]пропан. Поскольку ионы *d*-металлов в качестве донорных атомов предпочитают атомы азота и серы, нами синтезирован новый фосфорилподанд 2,6-*bis*[2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксиметил]пиридин ( $L^3$ ) с целью поиска кадмий-селективных лигандов в ряду фосфорилподандов с конформационно жесткими концевыми группами 2-фосфорилзамещенных фенолов. Впервые изучены ионоселективные свойства лигандов  $L^1$ – $L^3$  относительно катиона кадмия, определены константы устойчивости комплексов  $Cd^{2+}$  с подандами  $L^2$  и  $L^3$  в ацетонитриле и обнаружена высокая кадмиевая селективность поданда  $L^3$ .



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР на ядрах  $^1H$  и  $^{31}P$  регистрировали на спектрометре Bruker CXH-200; стандарты – ТМС (внутренний) и 85%  $H_3PO_4$  (внешний). Температура плавления измерена на приборе Voetius РНМК 05. Элементный анализ проводили на С,Н,Н-анализаторе (Carlo Erba Strumentazione, Italy). ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре VERTEX 70 фирмы Bruker в диапазоне 4000–400  $cm^{-1}$  (суспензия в вазелиновом масле и гексахлорбутадие) и методом НПВО на спектрометре Nexus, Nicolet. Электронные

спектры поглощения регистрировали на УФ-Вид-спектрофотометре Carry 100 Scan.

**Синтез** 1,8-*bis*[(дифенилфосфорил)метокси]-3,6-диоксаоктана ( $L^1$ ) проводили по методике, описанной в работе [32], 1,3-*bis*[(дифенилфосфорил)метокси]пропана ( $L^2$ ) – по методике [33]. Данные спектров ЯМР и элементного анализа полученных соединений соответствуют литературным.

Для получения 2,6-*bis*[2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксиметил]пиридина ( $L^3$ ) к суспензии 3.06 г (9.50 ммоль) 2-дифенилфосфорил-4-этилфенола в 40 мл сухого диоксана прибавля-

ли 0.41 г (9.50 ммоль) NaN в виде 50%-ной суспензии в вазелиновом масле. Реакционную смесь нагревали до 100°C, добавляли 2.00 г (4.50 ммоль) 2,6-бис(тозилосиметил)пиридина, кипятили с перемешиванием в течение 10 ч и упаривали в вакууме. К остатку добавляли 100 мл воды и смесь экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (3 × 30 мл). Экстракт промывали водой (3 × 30 мл), удаляли растворитель в вакууме, к остатку добавляли 30 мл диэтилового эфира и отфильтровывали осадок, который затем хроматографировали на колонке с нейтральной окисью алюминия по Брокману. Элюент – CHCl<sub>3</sub> и CHCl<sub>3</sub>-*i*-PrOH (25 : 1). Выход соединения L<sup>3</sup> составил 2.69 г, 76%,  $t_{пл} = 155–157^\circ\text{C}$  (эфир).

	C	H	N	P
Найдено, %:	75.35, 75.48;	5.67, 5.54;	1.56, 1.68;	7.99, 8.12.
Для C <sub>47</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> вычислено, %:	75.49;	5.80;	1.87;	8.28.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.17 т (6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Гц, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Ar), 2.60 м (4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Ar), 4.94 м (4H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 6.60 м (2H, Ar-H), 6.85 м (2H, Ar-H), 7.38 (17H, Ar-H), 7.72 м (8H, Ar-H). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 28.49.

Для получения кристаллов [CdL<sup>1</sup>(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] смешивали эквимольные количества растворов L<sup>1</sup> в бензоле и соли Cd(NCS)<sub>2</sub> в смеси CH<sub>3</sub>CN и MeOH (1 : 1) и оставляли на воздухе до полного высыхания. Прозрачную стекловидную массу растворяли в смеси ацетонитрила и толуола (2 : 1). Через некоторое время из раствора выпадали прозрачные кристаллы. Кристаллы [Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][CdI<sub>4</sub>] · 0.5H<sub>2</sub>O получены из смеси ацетонитрила и этанола, [Cd(μ-L<sup>2</sup>)I<sub>2</sub>]<sub>n</sub> – из ацетонитрила. Выделить комплекс кадмия с L<sup>3</sup> в кристаллическом виде не удалось.

	C	H	N	S
Найдено, %:	48.24;	4.15;	3.36;	7.26.
Для [CdL <sup>1</sup> (NCS) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] вычислено, %:	48.46;	4.75;	3.32;	7.61.
	C	H		
Найдено, %:	39.25;	3.54.		
Для [Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][CdI <sub>4</sub> ] · 0.5H <sub>2</sub> O вычислено, %:	39.67;	3.97.		
	C	H		
Найдено, %:	39.75;	3.64.		
Для [Cd(μ-L <sup>2</sup> )I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> вычислено, %:	39.97;	3.45.		

**Константы комплексообразования** нитрата кадмия с подандами L<sup>2</sup> и L<sup>3</sup> в ацетонитриле были получены из данных спектрофотометрического титрования в диапазоне 250–350 нм. Спектры были записаны для серии ацетонитрильных растворов лиганда, титрованных ацетонитрильным раствором соли Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, и наоборот. Для приготовления раствора соли в MeCN использовали кристаллогидрат Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O квалификации “ч. д. а.”. Начальные концентрации реагентов представлены в табл. 1. Выполнено по четыре титрования для каждого лиганда, которые включали от 18 до 28 экспериментальных точек. При титровании лиганда солью металла отношение  $C_{Cd}^0/C_L^0$  изменялось от 0.1 до 2.4 (L<sup>2</sup>) и от 0.1 до 2.9 (L<sup>3</sup>), а при титровании соли металла лигандом отношение  $C_L^0/C_{Cd}^0$  изменялось от 0.1 до 4.2 (L<sup>2</sup>) и от 0.04 до 1.5 (L<sup>3</sup>).

Константы устойчивости комплексов нитрата кадмия с лигандами L<sup>2</sup> и L<sup>3</sup> и коэффициенты мольной экстинкции рассчитывали в многоволновом режиме [34–36] с использованием программы SHEMEQUI [34, 37] для моделирования равновесий в растворах. Расчеты констант проводили с использованием набора данных для каждого эксперимента, включавших оптическую плотность для 20 длин волны для всех пар начальных концентраций реагентов. В спектрах поглощения для расчетов было выбрано по четыре полосы в областях пяти пиков поглощения: 261, 266, 272, 291 и 297 нм (L<sup>3</sup>) и вся область 252–271 нм (L<sup>2</sup>). Программа SHEMEQUI включает четыре независимых алгоритма: градиентный метод программы EQ, симплекс-алгоритм Нелдера и Мида, метод стохастического поиска и генетический алгоритм [34, 37]. Применение SHEMEQUI для оценки констант устойчивости комплексов в растворах методами калориметрии, потенциометрии, спектрофотометрии (ИК-, УФ-, УФ-Vis), спектроскопии ЯМР и кондуктометрии изложено в обзоре [34]. SHEMEQUI находится в свободном доступе на сервере [37]. Для данных УФ-Vis-спектрофотометрии детали расчетов констант устойчивости приведены ранее [34–36].

В настоящей работе рассмотрено несколько моделей равновесий: образование одного комплекса ML, а также наряду с ним или без него образование комплекса M<sub>2</sub>L или ML<sub>2</sub>, где M – ион металла, L – лиганд. В качестве критериев выбора модели равновесных реакций, вполне соответствующей эксперименту, использовали R-фактор Гамильтона (HRF) и коэффициент детерминации ( $R_{det}^2$ ):

**Таблица 1.** Комплексообразование лигандов L<sup>2</sup> и L<sup>3</sup> с Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в ацетонитриле при 298 К: интервалы начальных концентраций (ммоль/л) реагентов в растворе

№	Лиганд	Титрование лиганда солью кадмия			Титрование соли кадмия лигандом		
		C <sub>Cd</sub> <sup>o</sup>	C <sub>L</sub> <sup>o</sup>	n*	C <sub>Cd</sub> <sup>o</sup>	C <sub>L</sub> <sup>o</sup>	n
1	L <sup>3</sup>	0.0097–0.19	0.093–0.082	22	0.15–0.13	0.0061–0.19	28
2		0.020–0.52	0.19–0.18	28	0.19–0.18	0.0091–0.18	18
3	L <sup>2</sup>	0.032–0.70	0.33–0.29	26	0.32–0.27	0.031–0.69	26
4					0.40–0.37	0.040–0.76	20
5					0.19–0.18	0.040–0.76	20

\* n – число экспериментальных точек.

$$HRF = 100 \times \left[ \frac{\sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{\text{exp},\lambda,i} - A_{\lambda,i})^2}{\sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{\text{exp},\lambda,i})^2} \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$R_{\text{det}}^2 = 1 - \frac{\sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{\text{exp},\lambda,i} - A_{\lambda,i})^2}{\sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{\text{exp},\lambda,i} - \langle A_{\text{exp}} \rangle)^2},$$

где

$$\langle A_{\text{exp}} \rangle = \frac{1}{mn} \sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n A_{\text{exp},\lambda,i},$$

n – число точек экспериментальных данных, m – число длин волн, используемых для расчетов, A<sub>exp, λ</sub> и A<sub>λ</sub> – экспериментальные и рассчитанные поглощения для модели равновесий при определенной длине волны λ соответственно.

Средние величины констант устойчивости комплексов определены по 12 (L<sup>2</sup>) и 16 (L<sup>3</sup>) их оценкам, полученным с использованием четырех титрований и четырех расчетных алгоритмов программы CHEMQUI [34, 37]. Модели равновесий с образованием в растворе двух комплексов Cd<sup>2+</sup>L и Cd<sub>2</sub><sup>2+</sup>L (L<sup>3</sup>) и одного комплекса Cd<sup>2+</sup>L (L<sup>2</sup>) наи-

лучшим образом согласуются с экспериментальными данными: фактор HRF изменяется в интервале от 0.142 до 0.378% (L<sup>2</sup>) и от 0.289 до 0.665% (L<sup>3</sup>), а коэффициент R<sub>det</sub><sup>2</sup> – от 0.9999 до 1 (L<sup>2</sup>) и от 0.9969 до 1 (L<sup>3</sup>).

ЭДС измеряли рН-ионометром ОР-300 (Radelkis). В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ОР-0820Р “Раделкис”. Электроаналитические параметры мембраны ИСЭ определяли согласно рекомендациям IUPAC [38] при рН 5–7. Пластифицированные полимерные мембраны для ИСЭ, содержащие L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> в качестве активных компонентов, готовили по известной методике [39]. В качестве пластификатора применяли ДБФ, в качестве липофильной добавки – дигидрат тетраакис(4-фторфенил)бората натрия. Для получения электродных характеристик использовали калибровочные растворы Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с концентрацией 10<sup>-7</sup>–10<sup>-1</sup> моль/л, которые готовили методом последовательного разбавления исходного раствора 0.1 М Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> перед измерениями. Мембраны ИСЭ предварительно вымачивали в 0.01 М водных растворах Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в течение суток.

При исследовании электродных характеристик мембраны ИСЭ использовали следующую гальваническую цепь:



**РСА.** Экспериментальные данные для соединений [CdL<sup>1</sup>(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (I), [Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][CdI<sub>4</sub>] · 0.5H<sub>2</sub>O (II) и [Cd(μ-L<sup>2</sup>)I<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (III) получены на дифрактометре Bruker SMART APEX2 (λ(MoK<sub>α</sub>), графитовый монохроматор, ЦКП ИОНХ РАН) [40] (табл. 2). Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам (программа SADABS) [41]. Структуры определены комбинацией прямого метода и синтезов Фурье. Атомы водоро-

да фосфорильных лигандов и комплекса II рассчитаны из геометрических соображений, атомы водорода двух координированных молекул H<sub>2</sub>O в структуре I локализованы из Фурье-синтеза. Структуры уточнены полноматричным анизотропно-изотропным (атомы H молекул H<sub>2</sub>O в I) МНК. Кристалл II оказался centrosymmetric двойником, при уточнении структуры II на длины связей C–C, C–O этиленгликолевой цепочки наложены геометрические ограничения,

Таблица 2. Основные структурные данные и результаты уточнения соединений I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Соединение	I	II	III
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2	<i>C</i> <sub>с</sub>
<i>a</i> , Å	10.4542(16)	33.809(4)	12.8329(5)
<i>b</i> , Å	36.570(5)	24.521(2)	15.0174(6)
<i>c</i> , Å	10.2023(15)	24.642(2)	17.3860(7)
$\beta$ , град	102.282(2)	131.6770(10)	102.7240(10)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3811.2(10)	15258(3)	3268.3(2)
<i>Z</i>	4	8	4
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.469	1.684	1.769
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.816	2.316	2.685
Размер кристалла, мм	0.36 × 0.30 × 0.10	0.16 × 0.12 × 0.02	0.32 × 0.20 × 0.12
Интервал $\theta$ , град	2.070, 32.204	2.051, 25.350	2.251, 32.130
Интервал индексов	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –54 ≤ <i>k</i> ≤ 51 –14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–40 ≤ <i>h</i> ≤ 40 –29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 –29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 19 –21 ≤ <i>k</i> ≤ 22 –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Собранных отражений	45223	61420	20371
Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	12567, 0.0367	27834, 0.0249	10280, 0.0162
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$ , %	100.0	99.7	100.0
Max, min пропускание	0.7464, 0.6194	0.7458, 0.5432	0.7464, 0.6301
Ограничения/параметры	12567/0/458	27834/253/657	10280/2/343
GOOF	1.035	1.023	0.989
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0342, 0.0776	0.0924, 0.2396	0.0237, 0.0550
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (весь массив)	0.0471, 0.0830	0.1103, 0.2551	0.0277, 0.0571
Параметр Флэка		0.49(6)	–0.005(6)
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.826, –0.782	1.866, –1.520	1.206, –0.881

атомы O и S уточнены в изотропном приближении с общим тепловым параметром. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [42].

Структурные данные и результаты уточнения соединений I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2172400–2172402); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении комплексообразования кадмия с лигандами L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> нам удалось получить монокристаллы комплексов [CdL<sup>1</sup>(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (I), [Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][CdI<sub>4</sub>] · 0.5H<sub>2</sub>O (II) и [Cd(μ-L<sup>2</sup>)I<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (III) и методом PCA определить их строение.

В молекулярном комплексе [CdL<sup>1</sup>(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (I) координационное число

(КЧ) атома Cd равно 6 (табл. 3), полиэдр – октаэдр. Все одноименные лиганды (по два H<sub>2</sub>O, NCS и два фосфорильных атома O L<sup>1</sup>) находятся в *цис*-позициях друг к другу. Атом Cd не координирует эфирные атомы O L<sup>1</sup>, поэтому в комплексе присутствует 17-членный металлоцикл (рис. 1a). Энергетическая невыгодность такого металлоцикла снимается образованием четырех водородных связей (BC), указанных в табл. 4, которые приводят к пяти сопряженным циклам (два пятичленных и три семичленных). Ранее подобный 17-членный металлоцикл был найден нами в структуре [NdL<sup>1</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] [43]. Триэтиленгликолевый фрагмент L<sup>1</sup> в I имеет обычную (*t-t-g*)<sub>3</sub> конформацию. Атомы H второй молекулы H<sub>2</sub>O участвуют в BC с соседним комплексом, что приводит к образованию 1D-цепи, параллельной оси *z*.

**Таблица 3.** Длины связей Cd–X (Å) в структурах I–III

Связь	Расстояние
I	
Cd(1)–O(1)	2.2464(13)
Cd(1)–N(1)	2.2713(16)
Cd(1)–N(2)	2.2749(17)
Cd(1)–O(6)	2.2868(13)
Cd(1)–O(2w)	2.3081(14)
Cd(1)–O(1w)	2.3404(14)
II	
Cd(1)–O(12)	2.182(15)
Cd(1)–O(6)	2.192(16)
Cd(1)–O(1)	2.259(18)
Cd(1)–O(31)	2.27(2)
Cd(1)–O(7)	2.295(17)
Cd(1)–O(32)	2.33(2)
Cd(2)–O(34)	2.20(2)
Cd(2)–O(13)	2.219(18)
Cd(2)–O(24)	2.223(15)
Cd(2)–O(19)	2.282(16)
Cd(2)–O(33)	2.29(2)
Cd(2)–O(18)	2.292(16)
III	
Cd(1)–O(4) ( $x - 1/2, y - 1/2, z$ )	2.177(3)
Cd(1)–O(1)	2.183(3)
Cd(1)–I(2)	2.7024(4)
Cd(1)–I(1)	2.7053(4)

Структура II образована катионными и анионными комплексами  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ,  $[\text{CdI}_4]^{2-}$  и молекулами кристаллизационной воды. Все четыре кристаллографически независимых тетраэдрических анионных комплекса, как и кристаллизационная молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , разупорядочены. Два независимых катионных комплекса упорядочены и имеют одинаковое строение (рис. 16) – атомы O молекул кристаллизационной воды находятся в *цис*-положениях,  $\text{KЧ}(\text{Cd}) = 6$ , полиэдр –

октаэдр. Как и в случае структуры I, в II образуются внутримолекулярные ВС.

Структура III образована 1D-цепями  $[\text{Cd}(\mu\text{-L}^2)\text{I}_2]_n$ , параллельными вектору  $[1-10]$  (рис. 2).  $\text{KЧ}(\text{Cd}) = 4$ , полиэдр – тетраэдр. В CCDC (version 5.43, november 2021) [44] присутствуют 11 комплексов Cd с лигандами, имеющими по две дифенилфосфорильные концевые группы [28–31, 45]. Из 11 соединений в трех образуются димерные комплексы [28], в семи – мостиковый бис(фосфорильный) лиган объединяет атомы Cd в 1D-цепи, а в одном соединении  $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\mu\text{-SCN})(\mu\text{-dprpe})]_n$  (dprpe – 1,2-бис(дифенилфосфорил)этан) [45] совместное действие мостиковых лигандов dprpe и NCS образует 2D-структуру. И лишь в полученных нами структурах I и II найдены моноядерные комплексы. Можно предположить, что в растворе существует равновесие различных форм, а природа растворителя и условия кристаллизации приводят к выделению соединения того или иного строения.

В ИК-спектрах отнесение основных колебательных частот  $\text{L}^1$  и его комплексов с РЗЭ уже было проведено ранее [43]. Спектры некоординированных подандов  $\text{L}^1$  и  $\text{L}^2$  в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  в целом аналогичны. Сравнение спектров  $\text{L}^1$  и  $[\text{CdL}^1(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , а также  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CdI}_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{L}^2$  и  $[\text{Cd}(\mu\text{-L}^2)\text{I}_2]_n$  показывает, что комплексообразование с катионом кадмия, так же как и в случае комплексов с РЗЭ, приводит к понижению частоты  $\nu(\text{P}=\text{O})$  на  $\sim 26\text{ см}^{-1}$  ( $\sim 1188 \rightarrow \sim 1162\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о координации двух фосфорильных атомов кислорода и хорошо согласуется с результатами РСА. Полосы валентных колебаний координированных молекул воды в комплексах фиксируются около  $3455\text{ см}^{-1}$ .

Электронные спектры поглощения (ЭСП) лигандов  $\text{L}^2$  и  $\text{L}^3$  во многом идентичны спектрам фосфорилподандов и цикленсодержащих соединений с такими же дифенилфосфорильными заместителями [35, 46, 47]. В ЭСП лигандов  $\text{L}^2$  и  $\text{L}^3$  и их комплексов с нитратом кадмия в ацетонитриле имеется узкая интенсивная полоса ( $\lg \epsilon \approx 4.8$ ) при 210 нм и полосы средней интенсивности ( $\lg \epsilon \approx 4$ ) в области 267 нм, обусловленные  $\pi\text{--}\pi^*$ -

**Таблица 4.** Геометрия водородных связей (Å, °) в структуре I

D–H...A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle(\text{DHA})$
O(1w)–H(1w)...O(4)	0.84(3)	2.41(3)	3.0426(19)	133(2)
O(1w)–H(1w)...O(5)	0.84(3)	2.42(3)	3.212(2)	157(2)
O(1w)–H(2w)...O(2)	0.77(3)	2.31(3)	3.029(2)	156(3)
O(1w)–H(2w)...O(3)	0.77(3)	2.38(3)	2.948(2)	132(3)
O(2w)–H(4w)...O(4) ( $x, -y + 1/2, z - 1/2$ )	0.80(3)	1.98(3)	2.774(2)	174(3)
O(2w)–H(3w)...S(1) ( $x, -y + 1/2, z - 1/2$ )	0.77(3)	2.45(3)	3.2200(16)	174(3)

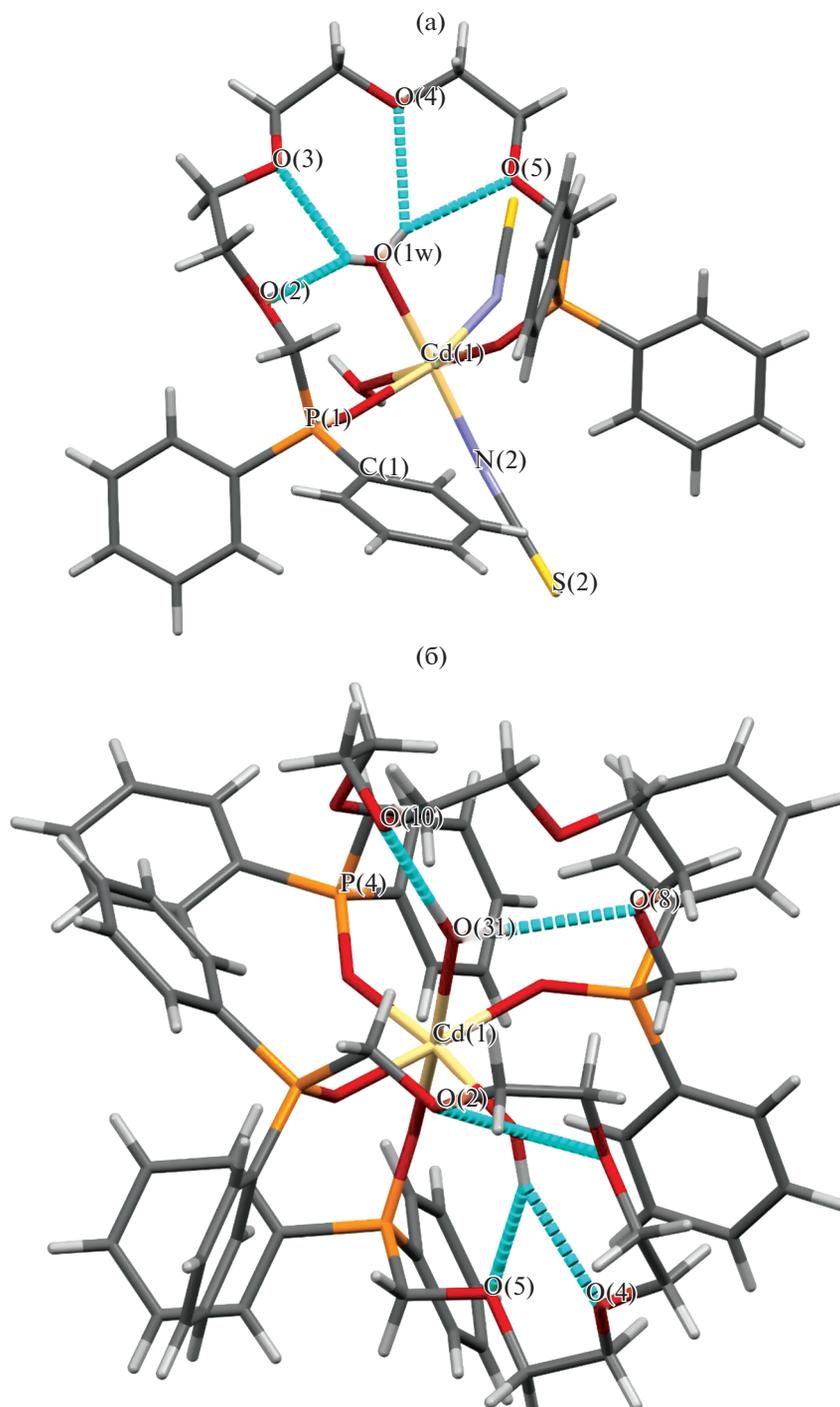


Рис. 1. Строение комплекса  $[\text{CdL}^1(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  в структуре I (а) и комплекса  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  в структуре II (б).

электронными переходами бензольных колец. Кроме того, в ЭСП комплекса лиганда  $\text{L}^3$ , имеющего дополнительный пиридиновый фрагмент, присутствует полоса при 290 нм. При титровании лиганда  $\text{L}^3$  нитратом кадмия интенсивность полосы при 290 нм уменьшается, а полоса в области

267 нм увеличивается (рис. 3). При этом наблюдается появление двух изобестических точек при 280 и 260 нм, а кривые титрования выходят на плато при соотношении  $\text{M} : \text{L} \approx 2 : 1$ . Обратное титрование нитрата кадмия лигандом  $\text{L}^3$  также указывает на образование комплекса  $\text{M} : \text{L} \approx 2 : 1$ .

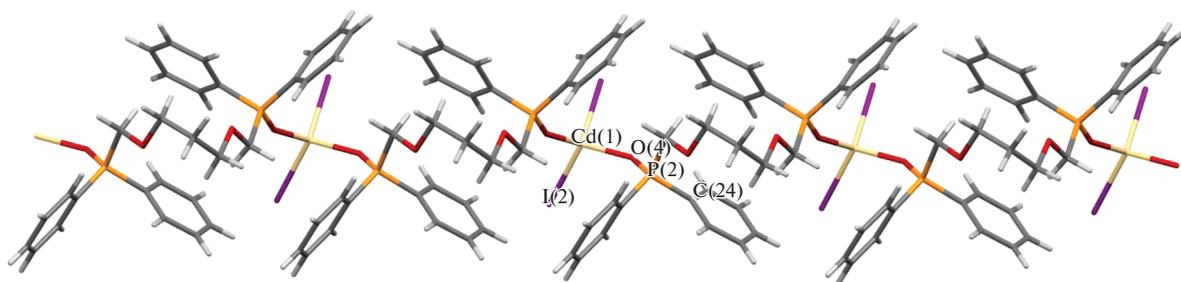


Рис. 2. Строение 1D-цепи  $[Cd(\mu-L^2)I_2]_n$  в структуре III.

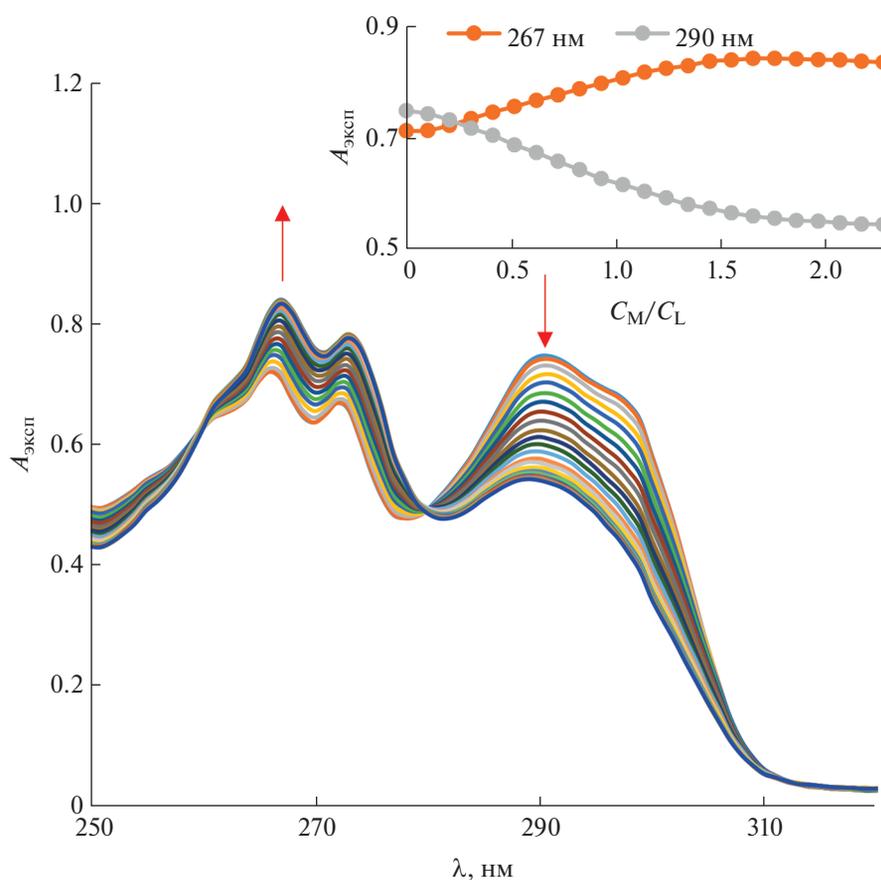


Рис. 3. Электронные спектры поглощения при титровании раствора  $L^3$  в ацетонитриле раствором нитрата кадмия в ацетонитриле,  $c_{L^3} = 9.36 \times 10^{-5}$  моль/л.

При титровании лиганда  $L^2$  на кривых титрования таких ярко выраженных изменений не наблюдается.

В результате моделирования равновесий на основе данных спектрофотометрических титрований с использованием программы CHEMQUI [34, 37] определены константы устойчивости комплексов нитрата кадмия с подандами  $L^3$  и  $L^2$  в ацетонитриле (табл. 5). Поданд  $L^3$  с нитратом кадмия образует комплекс состава 1 : 1 и биядерный

комплекс состава 2 : 1 (M : L). Полные константы устойчивости этих комплексов составляют соответственно  $4.92 \pm 0.11$  и  $9.42 \pm 0.11$ . Поданд  $L^2$  образует только один простой комплекс состава 1 : 1 с умеренной величиной константы устойчивости  $3.98 \pm 0.21$ , которая даже ниже ступенчатой константы  $4.50 \pm 0.16$  образования второго комплекса  $Cd^{2+}_2L$  с лигандом  $L^3$  (табл. 5). Таким образом, поданд  $L^3$  значительно более селективный к кадмию по сравнению с подандом  $L^2$ . Так, при на-

**Таблица 5.** Константы устойчивости комплексов подандов  $L^3$  и  $L^2$  с нитратом кадмия в ацетонитриле при 298 К

№	Равновесная реакция	$\lg\beta^a$	
		$L^3$	$L^2$
1	$Cd^{2+} + L = Cd^{2+}L$	$4.92 \pm 0.11$	$3.98 \pm 0.21$
2	$2Cd^{2+} + L = Cd_2^{2+}L$	$9.42 \pm 0.11$	
3	$Cd^{2+}L + Cd^{2+} = Cd_2^{2+}L$	$4.50 \pm 0.16$	

\* Константы равновесий и их стандартные отклонения, вычисленные по результатам нескольких титрований и расчетов (см. Экспериментальную часть).

чальных концентрациях соли и лиганда 0.1 мМ поданд  $L^3$  связывает в комплексы 85.1% ионов  $Cd^{2+}$ : 43.9% в комплекс  $Cd^{2+}L$  и 41.2% в комплекс  $Cd_2^{2+}L$ . В тех же условиях поданд  $L^2$  связывает в комплекс  $Cd^{2+}L$  37.4% ионов  $Cd^{2+}$ , т.е. в 2.3 раза меньше ионов  $Cd^{2+}$  по сравнению с  $L^3$ .

При комплексообразовании нескольких лигандов с одним и тем же ионом металла с образованием в растворе комплексов различной стехиометрии селективность комплексообразования определенного лиганда  $L^k$  с данным ионом металла можно оценить в соответствии с [34] по формуле:

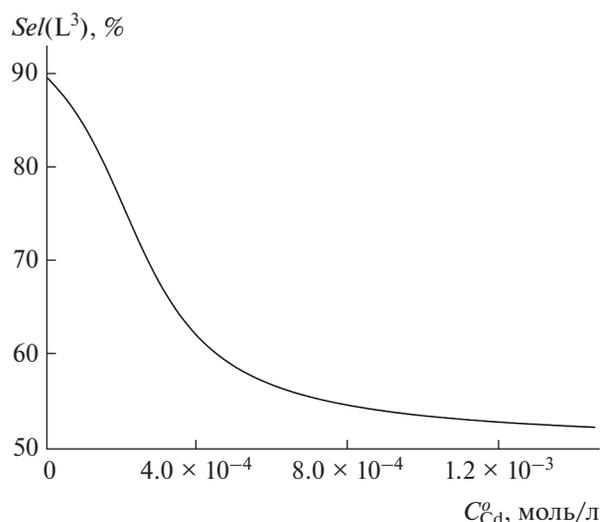
$$Sel(L^k) = \frac{\sum_{i=1}^m v_{ik} C_i^k}{\sum_{r=1}^t \sum_{i=1}^n v_{ir} C_i^r},$$

где  $C_i^k$  ( $C_i^r$ ) – концентрация  $i$ -го комплекса, в состав которого входит лиганд  $L^k$  ( $L^r$ ),  $v_{ik}$  ( $v_{ir}$ ) – стехиометрический коэффициент в  $i$ -м комплексе при лиганде  $L^k$  ( $L^r$ ),  $m$  ( $n$ ) – количество различных комплексов лиганда  $L^k$  ( $L^r$ ) с ионом металла,  $t$  – число всех лигандов  $L^r$ , участвующих в комплексообразовании с металлом. Селективность поданда  $L^3$  к иону  $Cd^{2+}$  была рассчитана с использованием приведенной формулы при аналитических концентрациях 0.1 мМ смеси подандов  $L^3$  и  $L^2$  в растворе. Согласно рис. 4, селективность комплексообразования поданда  $L^3$  превышает 84% при концентрации  $Cd^{2+}$  в растворе ниже 0.1 мМ.

Поданд  $L^3$  имеет всего пять донорных атомов для формирования координационного полиэдра. Можно предположить, что образование биядерного комплекса  $Cd_2^{2+}L$  происходит за счет дотраивания полиэдра анионами  $NO_3^-$  и молекулами растворителя, например, как это имело место, согласно данным РСА, в комплексе 1,5-бис[2-(дифенилфосфорил)феноксид]-3-оксапентана с ка-

тионом натрия, ионный радиус которого близок к радиусу катиона кадмия [48]. Ранее способность образовывать в ацетонитриле комплексы с двумя и тремя ионами щелочных металлов одной молекулой поданда, обеспечивающая его селективность к этому катиону, была отмечена в работах [14, 49–51]. Например, 1,17-бис(дифенилфосфорил)-3,6,9,12,15-пентаоксагептадекан с  $LiNCS$  и  $LiClO_4$  в ацетонитриле образует комплексы  $Li^+L$  и  $Li_2^+L$  [49].

Поиск активных компонентов пластифицированных полимерных мембран ИСЭ по отношению к катионам различных металлов среди подандов – производных олигоэтиленгликолей, концевые группы которых представляют собой фрагменты 2-фосфорилзамещенных фенолов, проводится уже давно. Исследования показали,



**Рис. 4.** Селективность комплексообразования  $Sel(L^3)$  поданда  $L^3$  с катионом  $Cd^{2+}$  в зависимости от общей концентрации  $Cd^{2+}$ , рассчитанная для смеси лигандов  $L^3$  и  $L^2$  в растворе при их концентрациях  $C_L^o = 0.1$  ммоль/л.

**Таблица 6.** Коэффициенты потенциометрической селективности  $K_{Cd^{2+}, M^{n+}}^{пот}$  для лиганда  $L^3$

$M^{n+}$	$K_{Cd^{2+}, M^{n+}}^{пот}$
$Li^+$	$3.4 \times 10^{-5}$
$Na^+$	$4.4 \times 10^{-5}$
$K^+$	$4.5 \times 10^{-5}$
$Rb^+$	$4.2 \times 10^{-5}$
$Cs^+$	$2.8 \times 10^{-5}$
$NH_4^+$	$3.4 \times 10^{-5}$
$Ca^{2+}$	$2.5 \times 10^{-4}$
$Mg^{2+}$	$5.2 \times 10^{-5}$
$Sr^{2+}$	$7.5 \times 10^{-4}$
$Ba^{2+}$	$2.1 \times 10^{-4}$
$Co^{2+}$	$4.8 \times 10^{-5}$
$Ni^{2+}$	$4.0 \times 10^{-5}$
$Cu^{2+}$	$2.4 \times 10^{-3}$
$Pb^{2+}$	$1.8 \times 10^{-1}$
$Zn^{2+}$	$3.1 \times 10^{-4}$

что многие из этих соединений проявляют селективность к иону  $Pb^{2+}$  и некоторые из них избирательны к иону  $Li^+$  [26, 28, 52, 53]. Пентадентатные и гексадентатные производные, описанные в [54], оказались селективны к иону  $Ca^{2+}$ . Более конформационно подвижные поданды с дифенилфосфорильными концевыми группами, включая  $L^1$ , показали избирательность к иону  $Cs^+$  [32]. Среди фосфорилподандов с концевыми фрагментами 2-фосфорилзамещенных фенолов [28–31] был найден 1,8-бис[2-(дифенилфосфорилэтил)фенокси]-3,6-диоксаоктан ( $L^0$ ), показавший кадмиевую селективность.

На ионоселективные свойства поданда влияют различные факторы: длина мостика, соединяющего концевые фосфорильные группы с бензольным кольцом, длина и жесткость этиленгликолевой цепочки. Например, введение циклогексанового или бензольного фрагмента в этиленгликолевую цепочку и закрепление жесткой С-образной формы подандов приводят к заметному изменению мембранно-активных свойств ИСЭ [26]. Считается, что селективно связывать ионы *d*-металлов способны лиганды с донорными атомами азота и серы. В соответствии с этим в настоящей работе в качестве активного компонента мембраны ИСЭ для определения  $Cd^{2+}$  нами был успешно применен 2,6-бис[2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксиметил]пиридин ( $L^3$ ). Конформационно подвижные поданды  $L^1$  и  $L^2$  кадмиевую селектив-

ность не показали, что согласуется с результатами определения констант устойчивости комплексов кадмия.

Электродная функция мембраны электрода на основе лиганда  $L^3$  линейна в диапазоне измеряемых концентраций  $10^{-1}$ – $10^{-5}$  моль/л. Угловой коэффициент электродной характеристики составляет 27 мВ, измеренный предел обнаружения –  $2.1 \times 10^{-6}$  моль/л. Электрод обладает достаточно высокой избирательностью по отношению к ионам кадмия в присутствии щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов.

Коэффициенты селективности были определены по методу смешанных растворов на фоне постоянной концентрации мешающих компонентов  $10^{-1}$  моль/л [39]. Значения рассчитанных коэффициентов селективности  $K_{Cd^{2+}, M^{n+}}^{пот}$  приведены в табл. 6.

Как видно из табл. 6, значения коэффициентов селективности  $K_{Cd^{2+}, M^{n+}}^{пот}$  сравнительно высоки не только для щелочных и щелочноземельных металлов, но также для многих переходных металлов. Высокая кадмиевая селективность поданда  $L^3$ , по-видимому, обусловлена образованием в растворе комплексов с высокими константами устойчивости. Данный электрод может быть использован для прямого потенциометрического определения активности ионов кадмия в водных растворах и определения концентрации катионов токсичного металла в сточных и промышленных водах, биологических растворах, а также при решении ряда задач экологического мониторинга.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены комплексы кадмия с конформационно подвижными подандами  $L^1$  и  $L^2$ . Структуры  $[CdL^1(NCS)_2(H_2O)_2]$  и  $[Cd(L^2)_2(H_2O)_2][CdI_4] \cdot 0.5H_2O$  являются первыми примерами моноядерных комплексов кадмия с фосфорилподандом с дифенилфосфорильными группами. С более коротким лигандом  $L^2$  иодид кадмия образует 1D-цепи  $[Cd(\mu-L^2)I_2]_n$ . Однако кадмиевую селективность данные лиганды не проявляют, в отличие от впервые синтезированного нами поданда  $L^3$ , имеющего жесткие концевые группы 2-фосфорилзамещенных фенолов и жесткий пиридиновый фрагмент в полиэфирной цепи. Обнаружено, что лиганд  $L^3$  образует в растворе  $MeCN$  устойчивый комплекс не только состава 1 : 1 ( $M : L$ ) ( $\lg\beta_1 = 4.92 \pm 0.11$ ), но и биядерный комплекс состава 2 : 1 ( $\lg\beta_2 = 9.42 \pm 0.11$ ), что приводит к связыванию 85.1% ионов  $Cd^{2+}$  при начальных концентрациях реагентов 0.1 мМ. В тех же условиях поданд  $L^2$  связывает в комплекс 1 : 1

( $\lg\beta_1 = 3.98 \pm 0.21$ ) лишь 37.4% ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Ионоселективные свойства поданда  $\text{L}^3$  по отношению к катиону кадмия превышают свойства ранее описанного поданда  $\text{L}^0$  и других лигандов, в первую очередь краун-эфиров, известных компонентов мембран ИСЭ для анализа кадмия в водных растворах [55].

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Авторы статьи выражают благодарность И.Н. Поляковой за проведенный рентгеноструктурный анализ.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ, ИФХЭ и ИФАВ РАН и при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (синтез лигандов – проект № 22-13-00051; определение констант комплексообразования – проект № 21-43-00020, который реализуется совместно с Государственным фондом естественных наук Китая (NSFC), грант партнера № 52061135204).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jha M.K., Kumar V., Jeong J., Lee J.-C. // Hydrometallurgy. 2012. V. 111–112. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.001>
2. Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H. et al. // Environ. Technol. Innovation. 2021. V. 22. P. 101525. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>
3. Majid A., Maryam B. Cadmium based II–VI semiconducting nanomaterials: Synthesis routes and strategies. Cham: Springer, 2018.
4. Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants. From Physiology to Remediation / Eds. Hasanuzzaman M., Prasad M.N.V., Fujita M. London: Academic Press, 2019.
5. Batra S., Awasthi A., Iqbal M., Datta D. // Rev. Chem. Eng. 2022. V. 38. № 2. P. 209. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0025>
6. Asrami M.R., Tran N.N., Nigam K.D.P., Hessel V. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 262. Article 118289. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118289>
7. Assaifan A.K., Aijaz M.O., Luqman M. et al. // Polym. Bull. 2022. V. 79. P. 2831. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03657-2>
8. Cadmium: From Toxicity to Essentiality / Eds. Sigel A., Sigel H., Sigel R.K.O. Dordrecht: Springer, 2013.
9. Isildak Ö., Özбек O. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2021. V. 51. № 3. P. 218. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1711013>
10. Özбек O., Isildak Ö. // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2021. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1877283>
11. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука СО РАН, 1998.
12. Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R., Talan A.S. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. № 9. P. 1835. [Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Талан А.С. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 9. С. 1480.] <https://doi.org/10.1134/S1070363209090114>
13. Фёгтле Ф., Вебер Э. Химия комплексов “гость-хозяин”. Синтез, структуры и применения / Пер. с англ. под ред. Сергиевского В.В. М.: Мир, 1988.
14. Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans 2. 1998. № 6. P. 1489. <https://doi.org/10.1039/A708245B>
15. Garifzyanov A.R., Davletshina N.V., Akhmadullina L.I. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 7. P. 1462. [Гарифзянов А.Р., Давлетшина Н.В., Ахмадуллина Л.И. и др. // Журн. общ. химии. 2018. № 7. С. 1171. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18070181> <https://doi.org/10.1134/S1070363218070186>
16. Mashhadizadeh M.H., Khani H., Shockravi A., Sadeghpour M. // Mater. Sci. Eng., C. 2011. V. 31. № 8. P. 1674. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.07.021>
17. Walkowiak M., Waszak D., Osińska-Broniarz M., Gierczyk B. // Polimery. 2011. V. 56. № 4. P. 294.
18. Gierczyk B., Schroeder G., Cegłowski M. // React. Funct. Polym. 2011. V. 71. № 4. P. 463. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.01.007>
19. Trochimeczuk A.W. // Sep. Sci. Technol. 2002. V. 37. № 14. P. 3201. <https://doi.org/10.1081/SS-120006157>
20. Dutta R., Ghosh P. // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 44. P. 9070. <https://doi.org/10.1039/C5CC01266J>
21. Sahoo S.K., Kim G.-D., Choi H.-J. // J. Photochem. Photobiol., C. 2016. V. 27. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.04.004>
22. Дмитриенко С.Г., Плетнев И.В., Баулин В.Е., Цветков Е.Н. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 8. С. 804.
23. Ivanova I.S., Polyakova I.N., Baulin V.E. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 4. P. 865. [Иванова И.С., Полякова И.Н., Баулин В.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 4. С. 679.] <https://doi.org/10.1134/S1070363216040186>
24. Baulin V.E., Ivanova I.S., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. P. 899. [Баулин В.Е., Иванова И.С., Полякова И.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 659.] <https://doi.org/10.1134/S1070363215040234>
25. Polyakova I.N., Krivorot'ko E.S., Ivanova I.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1372. [Полякова И.Н., Криворотько Е.С., Иванова И.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1353. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18100161> <https://doi.org/10.1134/S0036023618100169>
26. Krivorot'ko E.S., Polyakova I.N., Ivanova I.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1241. [Криворотько Е.С., Полякова И.Н., Иванова И.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1298.

- <https://doi.org/10.7868/S0044457X16100135>  
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100132>
27. Charushnikova I.A., Baulin V.E., Fedoseev A.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 3. P. 148. [Чарушникова И.А., Баулин В.Е., Федосеев А.М. и др. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 2. P. 148.] <https://doi.org/10.1134/S1070328410020119>
  28. Ivanova I.S., Polyakova I.N., Krivorot'ko E.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1299. [Иванова И.С., Полякова И.Н., Криворотько Е.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1308. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1710004X>] <https://doi.org/10.1134/S0036023617100102>
  29. Ryatova E.N., Polyakova I.N., Ivanova I.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 4. P. 431. [Рятова Е.Н., Полякова И.Н., Иванова И.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 4. С. 427. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17040158>] <https://doi.org/10.1134/S0036023617040143>
  30. Minacheva L.K., Ivanova I.S., Kireeva I.K. et al. // Crystallogr. Rep. 2000. V. 45. № 1. P. 46. [Миначева Л.К., Иванова И.С., Киреева И.К. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 52.] <https://doi.org/10.1134/1.171136>
  31. Миначева Л.К., Иванова И.С., Киреева И.К. и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 7. С. 1143.
  32. Ivanova I.S., Baulin V.E., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 11. P. 2574. [Иванова И.С., Баулин В.Е., Полякова И.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 11. С. 1833. <https://doi.org/10.1134/S107036321711010X>] <https://doi.org/10.1134/S107036321711010X>
  33. Tsvetkov E.N., Evreinov V.I., Bondarenko N.A., Safronova Z.V. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. V. 69. № 7. P. 1039. [Цветков Е.Н., Евреинов В.И., Бондаренко Н.А., Сафронова З.В. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 7. С. 1080.]
  34. Solov'ev V.P., Tsvadze A.Y. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S2070205115010153>
  35. Tsebrikova G.S., Polyakova I.N., Solov'ev V.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 478. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.007>
  36. Georg S., Billard I., Ouadi A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 12. P. 4276. <https://doi.org/10.1021/jp9107624>
  37. Соловьев В.П. Программа СHEMEQUI для расчета констант химических равновесий и сопутствующих параметров, исходя из экспериментальных результатов физико-химических методов, таких как УФ, ИК и ЯМР спектроскопия, калориметрия, потенциометрия и кондуктометрия. <http://vr-solovev.ru/programs/> (5 апреля 2022).
  38. Buck R.P., Lindner E. // Pure Appl. Chem. 1994. V. 66. № 12. P. 2527. <https://doi.org/10.1351/pac199466122527>
  39. Buhlmann P., Chen L.D. Ion-Selective Electrodes With Ionophore-Doped Sensing Membranes. In Supramolecular Chemistry (eds Gale P.A., Steed J.W.). Wiley, 2012. <https://doi.org/10.1002/9780470661345.smc097>
  40. APEX II and SAINT. Madison (Wisconsin, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
  41. Sheldrick G.M. SADABS. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
  42. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
  43. Krivorot'ko E.S., Polyakova I.N., Ivanova I.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 3. P. 384. [Криворотько Е.С., Полякова И.Н., Иванова И.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 403. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16030144>] <https://doi.org/10.1134/S0036023616030141>
  44. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater. 2016. V. 72. № 2. P. 171. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
  45. Yang X.-J., Liu X., Liu Y. et al. // Polyhedron. 2010. V. 29. № 2. P. 934. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.11.004>
  46. Ivanova I.S., Plyukhin A.B., Tsebrikova G.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 497. Article 119095. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119095>
  47. Ivanova I.S., Plyukhin A.B., Ryatova E.N. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2020. V. 69. № 7. P. 1336. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2907-3> [Иванова И.С., Илюхин А.Б., Рятова Е.Н. и др. // Изв. АН Сер. хим. 2020. № 7. С. 1336.]
  48. Minacheva L.K., Ivanova I.S., Kireeva I.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 8. P. 1184. [Миначева Л.К., Иванова И.С., Киреева И.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 8. С. 1304.]
  49. Solov'ev V.P., Govorkova L.V., Raevskii O.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 1991. V. 40. № 3. P. 497. [Соловьев В.П., Говоркова Л.В., Раевский О.А. и др. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1991. № 3. С. 575.] <https://doi.org/10.1007/BF00957983>
  50. Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 1994. V. 43. № 9. P. 1493. [Соловьев В.П., Баулин В.Е., Страхова Н.Н., Говоркова Л.В. // Изв. АН Сер. хим. 1994. № 9. С. 1581.] <https://doi.org/10.1007/BF00697134>
  51. Baulin V.E., Solov'ev V.P., Strakhova N.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1996. V. 22. № 4. P. 238. [Баулин В.Е., Соловьев В.П., Страхова Н.Н. и др. // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 4. С. 253.]
  52. Рятова Е.Н., Копытин А.Н., Ильин Е.Г. и др. // Пат. РФ № 2054666. Приоритет от 23.09.93. Дата публикации 20.02.1996.
  53. Ivanova I.S., Plyukhin A.B., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 216. [Иванова И.С., Илюхин А.Б., Полякова И.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 181. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19020090>] <https://doi.org/10.1134/S0036023619020098>
  54. Petruchin O.M., Frakiisky Ye.V., Kharitonov A.B. et al. // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 385. P. 125. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00581-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00581-9)
  55. Рятова Е.Н., Баулин В.Е., Иванова И.С., Цивадзе А.Ю. // Пат. РФ № 2688951. Приоритет от 17.07.2018. Дата публикации 23.05.2019.

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.87

ИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА(III) С 1-ЭТИЛ-3-  
МЕТИЛПИРИДИНИЕМ: СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ  
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА© 2022 г. А. Н. Усольцев<sup>a, \*</sup>, И. А. Шенцева<sup>a</sup>, В. Р. Шаяпов<sup>a</sup>, П. Е. Плюснин<sup>a</sup>, И. В. Корольков<sup>a</sup>,  
П. А. Абрамов<sup>a</sup>, М. Н. Соколов<sup>a, b</sup>, С. А. Адонин<sup>a, c</sup><sup>a</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3  
Новосибирск, 630090 Россия<sup>b</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт химии им. А. Бутлерова,  
ул. Клемлевская, 29/1, Казань, 420000 Россия<sup>c</sup>Южно-уральский государственный университет, ул. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

\*e-mail: usoltsev@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 28.07.2022 г.

Принята к публикации 30.07.2022 г.

Галогенидные комплексные соединения висмута(III) с 1-этил-3-метилпиридинием (1-Et-3-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (**1**) и (1-Et-3-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>3</sub>I<sub>12</sub>] (**2**) синтезированы в ходе реакций BiI<sub>3</sub> с иодидом 1-этил-3-метилпиридиния в органических растворителях и охарактеризованы методом РСА, чистота образцов подтверждена методом РФА. Записаны спектры диффузного отражения и оценена ширина запрещенной зоны по классической формуле Кобелки–Мунка; изучена термическая стабильность методом ТГА. По результатам полученных данных можно сделать следующие выводы: на структуру и состав продукта влияет не только соотношение реагентов, но и выбор растворителя для проведения реакции; полученные комплексные соединения обладают высокой термической стабильностью (потеря массы начинается только при температуре >250°C), значение ширины запрещенной зоны составляет 2.11 и 1.96 эВ для **1** и **2** соединения соответственно.

**Ключевые слова:** галогенидные комплексы, полиядерные комплексы, кристаллическая структура, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X2260102X

## ВВЕДЕНИЕ

Галогенидные комплексы постпереходных элементов привлекают большое внимание из-за большого структурного разнообразия, наибольшим количеством разных структурных типов выделяются комплексные соединения висмута [1, 2]. На данный момент известны комплексы с анионами дискретного строения разной ядерности от 1 до 8 [3–12]; не меньше известно комплексов с анионами полимерного строения [13–20], обычно они имеют одномерное строение, однако известен один пример с анионом двухмерного строения [21]. Известны представители гетерометаллических комплексов висмута, например с золотом [22]. Некоторые галогенидные комплексные соединения обладают термо- [23–29] и фотохромизмом [5, 30]. Для других активно изучается возможность использования их в качестве компонентов солнечных батарей и фотодетекторов [31–34]. Возможность использования галогенидных комплексных соединений в современном мате-

риаловедении повышает интерес к поиску новых соединений с разной ядерностью и размерностью. Несмотря на большое количество структурных данных, на данный момент нет теории, которая могла бы предсказать структуру и состав продукта в зависимости от начальных условий реакции. По настоящее время основным инструментом исследователей является перебор условий проведения реакции, которые значительно влияют на структуру и состав продукта. Наибольшее влияние оказывает структура катиона, соотношение реагентов и условия в которых происходит кристаллизация продукта.

По результатам серии экспериментов выделены и охарактеризованы два иодидных комплексных соединения висмута(III) с органическим катионом 1-этил-3-метилпиридинием (1-Et-3-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (**1**) и (1-Et-3-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>3</sub>I<sub>12</sub>] (**2**). В настоящей работе обсуждаются особенности строения и кристаллической упаковки полученных соединений и отлич-

чия в условиях их синтеза, а также спектры диффузного отражения и стабильность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты, направленные на получение комплексных соединений **1** и **2**, проводили на воздухе. Использовали реагенты марки “х. ч.” из коммерчески доступных источников и вводили в реакции без дополнительной очистки. 1-Et-3-MePyI получали взаимодействием 3-метилпиридина и иодэтана (1 : 1) в ацетонитриле при нагревании; чистоту подтверждали ЯМР ( $^1\text{H}$ ) и элементным анализом.

**Соединение 1. (1-Et-3-MePy) $_3$ [Bi $_2$ I $_9$ ].** Проводили реакцию 0.1 г иодида висмута(III) (0.17 ммоль) и 0.062 г (0.25 ммоль) 1-этил-3-метилпиридиния иодистого в 10 мл ацетонитрила при температуре 70°C в течение 60 мин. После проведения реакции раствор постепенно остужали до комнатной температуры и упаривали. После того, как часть растворителя испарилась, получали пригодные для РСА кристаллы красного цвета. Выход: 53%.

	C	H	N
Найдено, %	14.7;	1.8;	2.2.
Для C $_{24}$ H $_{36}$ Bi $_2$ I $_9$ N $_3$			
вычислено, %	15.0;	1.9;	2.2.

**Соединение 2. (1-Et-3-MePy) $_3$ [Bi $_3$ I $_{12}$ ].** Проводили реакцию 0.03 г иодида висмута(III) (0.05 ммоль) и 0.0125 г (0.05 ммоль) 3-метил-1-этилпиридиния иодистого в 5 мл смеси растворителей ацетон/ацетонитрил при соотношении 1 : 1 при температуре 70°C в течение 60 мин. Когда исходные реагенты растворились, в реакционную смесь добавили 5 мл этилового спирта. После чего реакционную смесь постепенно охлаждали до комнатной температуры. Через сутки были обнаружены пригодные для РСА кристаллы красного цвета. Выход: 55%.

	C	H	N
Найдено, %	11.7;	1.5;	1.7.
Для C $_{24}$ H $_{36}$ N $_3$ Bi $_3$ I $_{12}$			
вычислено, %	11.5;	1.4;	1.7.

**Рентгеноструктурное исследование.** Дифракционные данные для монокристалла соединения **1** получали при 150 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro.

Строение комплекса **2** установлено по стандартной методике на дифрактометре Bruker D8

Venture при 150 К с использованием  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Интенсивности отражений измерены методом  $\omega$  и  $\phi$ -сканирования узких ( $0.5^\circ$ ) фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием SADABS [35].

Кристаллические структуры расшифровывали с использованием программы SHELXT и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [36]. Позиции атомов водорода рассчитывали геометрически и уточняли по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (КСБД) (2176805-2176806).

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni фильтр, линейный детектор OneSight, диапазон  $2\theta 5^\circ\text{--}50^\circ$ , шаг  $0.0143^\circ$ , накопление 2 с в точке). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина  $\sim 100 \text{ мкм}$ ).

**Термогравиметрический анализ (ТГА)** проводили на термовесах TG 209 F1 Iris (Германия). Измерения проводили в потоке гелия в интервале температур  $30\text{--}450^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $10 \text{ град/мин}$  и открытых алюминиевых тиглях.

**Элементный анализ** на CHN выполняли на CHNS анализаторе Vario MICRO cube в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

**Оптические свойства.** Измерения спектров диффузного отражения порошков проводили с использованием спектрофотометрической системы, состоящей из спектрометра “Колибри-2” (ВМК “Оптоэлектроника”, Россия), зонда отражения/обратного рассеяния Avantes FCR-7UVIR400-2-ME-HT и дейтерий-вольфрамовой лампы AvaLight-DHS (Avantes, Нидерланды). Спектры регистрировали в интервале длин волн  $400\text{--}1000 \text{ нм}$  при комнатной температуре относительно эталона 100% отражения – порошка сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Основные факторы, которые влияют на структуру и состав галогенидных комплексов [1]: структура и размер органического катиона; соотношение исходных соединений; выбор растворителя или системы растворителей, которые ис-

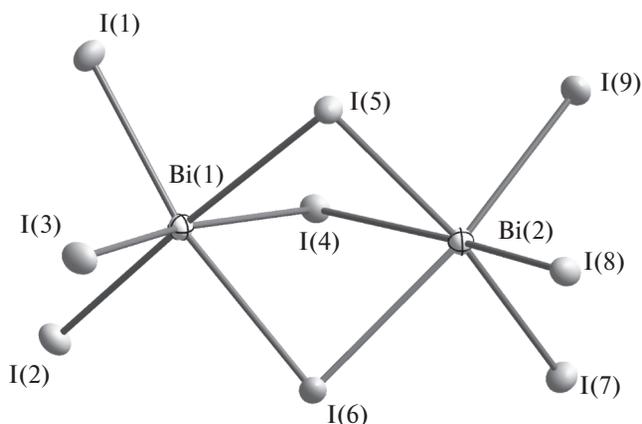
**Таблица 1.** Детали рентгеноструктурных экспериментов для **1** и **2**

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>
Брутто-формула	$C_{24}H_{36}Bi_2I_9N_3$	$C_{24}H_{36}Bi_3I_{12}N_3$
$M$ , г/моль	1926.62	2516.30
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, $P2_1/c$	Орторомбическая, $P2_12_12_1$
$a, b, c$ , Å	22.8580 (9), 11.5299 (4), 16.6354 (7)	10.8532 (4), 15.9816 (7), 29.7840 (12)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град	90, 104.369 (4), 90	90, 90, 90
$V$ , Å <sup>3</sup>	4247.1 (3)	5166.1 (4)
$Z$	4	4
$D_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>		
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	14.84	17.38
Размер кристалла, мм	0.12 × 0.05 × 0.05	0.12 × 0.10 × 0.06
Область сканирования по $\theta$ , град	$\theta_{\text{max}} = 29.0, \theta_{\text{min}} = 3.4$	$\theta_{\text{max}} = 30.6, \theta_{\text{min}} = 2.0$
Диапазон индексов $hkl$	$-29 \leq h \leq 29, -15 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 22$	$-15 \leq h \leq 15, -22 \leq k \leq 22, -42 \leq l \leq 34$
$N_{\text{hkl}}$ измеренных/независимых	23019/9302	91968/15784
$R_{\text{int}}$	0.029	0.060
$N_{\text{hkl}}$ с $I > 2\sigma(I)$	7982	13823
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.025, 0.043, 1.02	0.030, 0.056, 0.89
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0.75, -1.01	0.93, -0.78

пользуются при кристаллизации [37]. Роль влияния системы растворителей на состав и строения продуктов изучена на данный момент слабо, хотя были описаны примеры [38, 39], демонстрирующие важность данного фактора.

Реакцию иодида висмута с иодидной солью органического катиона (в соотношении 2 : 3 соответственно) проводили в растворе ацетонитрила при нагревании. После растворения реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и медленно упаривали. При частичном упаривании раствора был получен иодовисмутат **1** с дис-

клетным анионом биядерного строения (рис. 1). Галогенидные комплексы с анионом биядерного строения встречаются часто [40, 41]. В данном анионе 2 атома висмута связаны между собой тремя  $\mu_2$ -мостиковыми иодидными лигандами. Длины связей  $Bi-I_{\text{term}}$  и  $Bi-\mu_2-I$  в **1** лежат в диапазонах 2.930–2.985 и 3.199–3.323 Å. В кристаллической структуре комплекса можно обнаружить невалентные контакты между атомами I и N (рис. 2) на расстояниях 3.601 и 3.689 Å. Аналогичные взаимодействия обнаружены ранее в структурах  $(\text{HTMP})_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  и  $(\text{HT-}$



**Рис. 1.** Структура аниона  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$  в соединении **1**.

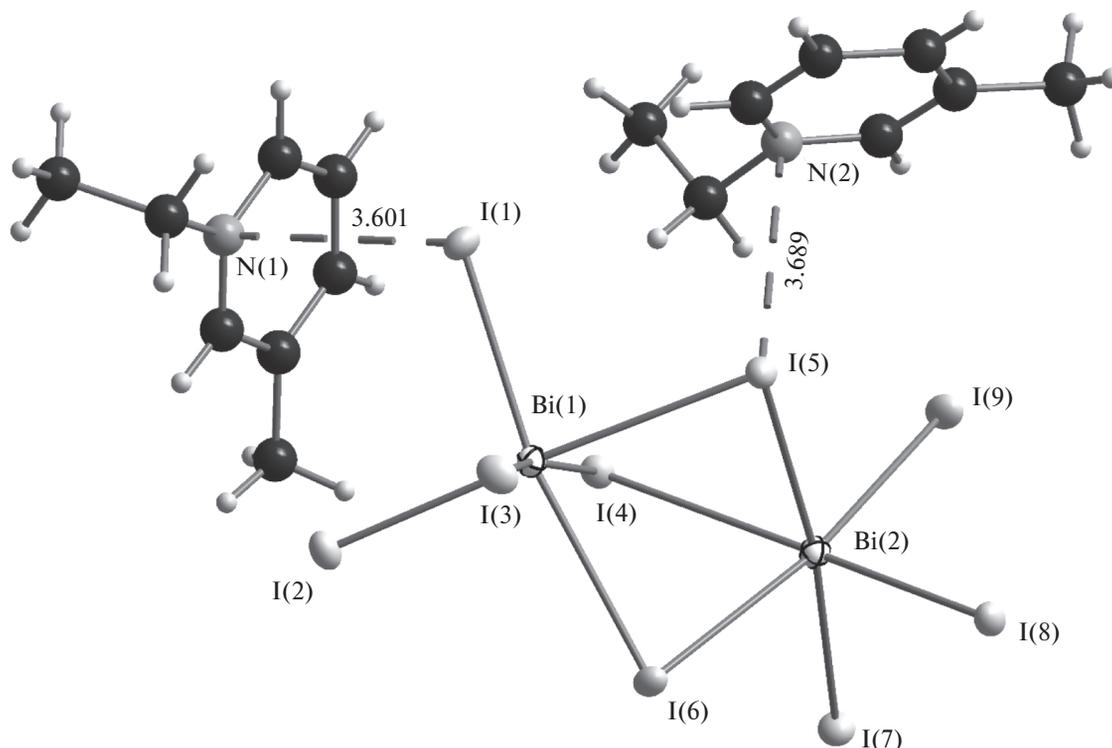


Рис. 2. Невалентные контакты N...I в кристаллической структуре комплекса **1**.

$\text{MP})_3[\text{Bi}_5\text{I}_{18}] \cdot 5\text{THF}$  ( $\text{TMP} = 2,3,5,6$ -тетрамethylпиразин) [42]. Кристаллическая упаковка комплекса **1** показана на рис. 3. Центры тяжести анионов  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$  подчиняются искаженному ОЦК (объемно-центрированная кубическая сингония) мотиву упаковки (рис. 4).

При варьировании соотношения реагентов в ацетонитриле не удалось получить кристаллы другого соединения. Было решено попробовать получить кристаллы в других растворителях или их смеси. При смене условий кристаллизации получены кристаллы соединения **2**. Анализ рентгеноструктурных данных показал, что анион в комплексе **2** имеет трехъядерное линейное строение (рис. 5). В данном случае реакцию проводили в смеси растворителей ацетон/ацетонитрил, а при кристаллизации добавляли этиловый спирт.

В структуре аниона три октаэдра  $\{\text{BiI}_6\}$  связаны тремя мостиковыми атомами иода и формируют линейный трехъядерный анион  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$  (рис. 5). Этот тип анионов встречался и ранее для галогенидных комплексов висмута [43]. Длины связей  $\text{Bi}-\text{I}_{\text{term}}$  и  $\text{Bi}-\mu_2-\text{I}$  в **2** лежат в диапазонах 2.883–2.941 и 3.283–3.344 Å. Кристаллическая упаковка комплекса **2** показана на рис. 6. Стоит отметить, что  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$  не образует невалентных контактов N...I, как это наблюдалось в кристаллической структуре комплекса **1**. Длины связей  $\text{Bi}-\text{I}$  в комплексах **1** и **2** приведены в табл. 2. Центры тяже-

сти анионов  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$  подчиняются искаженному ОЦК мотиву упаковки (рис. 7).

Чистота полученных соединений подтверждена методом рентгенофазового и элементного анализа, это позволило изучить их термическую ста-

Таблица 2. Длины связей  $\text{Bi}-\text{I}$  в комплексах **1** и **2**, Å

	<b>1</b>		<b>2</b>
I(1)—Bi(1)	2.9437 (4)	Bi(1)—I(1)	3.3077 (6)
I(2)—Bi(1)	2.9520 (4)	Bi(1)—I(3)	2.8984 (7)
I(3)—Bi(1)	2.9858 (3)	Bi(1)—I(5)	2.8983 (7)
I(4)—Bi(1)	3.2083 (3)	Bi(1)—I(7)	2.9108 (7)
I(4)—Bi(2)	3.3229 (3)	Bi(1)—I(10)	3.3684 (7)
I(5)—Bi(1)	3.2100 (3)	Bi(1)—I(12)	3.3442 (7)
I(5)—Bi(2)	3.1983 (4)	Bi(2)—I(1)	3.0708 (7)
I(6)—Bi(1)	3.2134 (4)	Bi(2)—I(4)	3.0966 (7)
I(6)—Bi(2)	3.2217 (4)	Bi(2)—I(6)	3.0928 (7)
I(7)—Bi(2)	2.9475 (4)	Bi(2)—I(9)	3.0556 (7)
I(8)—Bi(2)	2.9305 (3)	Bi(2)—I(10)	3.0819 (7)
I(9)—Bi(2)	2.9525 (4)	Bi(2)—I(12)	3.0499 (7)
		Bi(3)—I(2)	2.9411 (7)
		Bi(3)—I(4)	3.3437 (7)
		Bi(3)—I(6)	3.3007 (7)
		Bi(3)—I(8)	2.8829 (7)
		Bi(3)—I(9)	3.2829 (7)
		Bi(3)—I(11)	2.9124 (7)

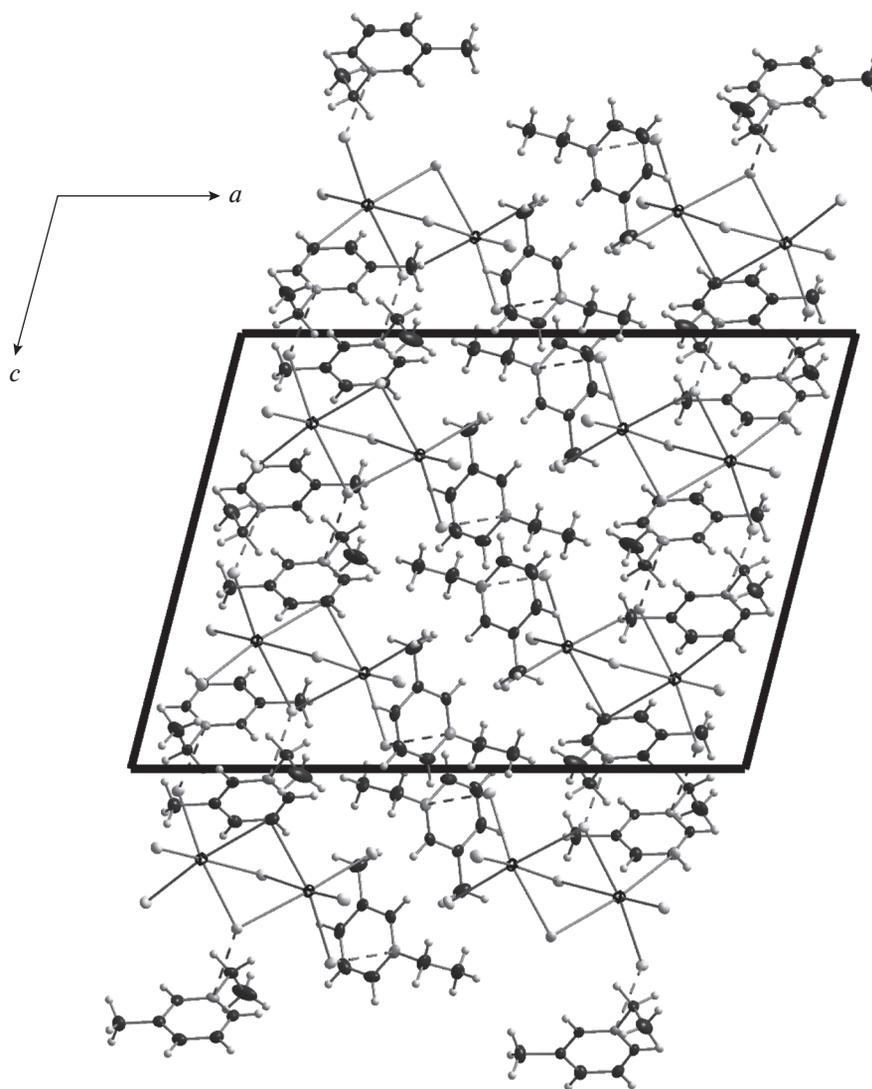


Рис. 3. Кристаллическая упаковка комплекса 1.

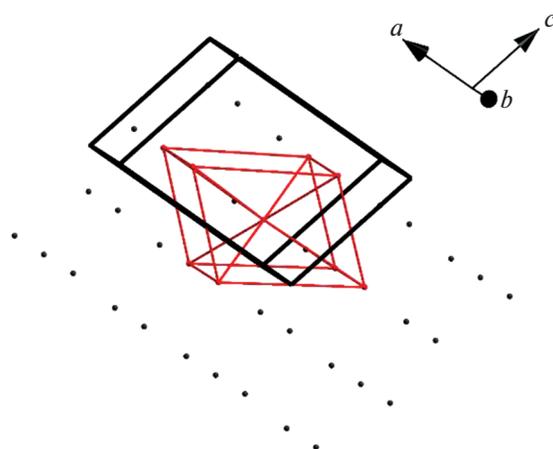


Рис. 4. ОЦК мотив упаковки анионов в кристаллической структуре комплекса 1. Показаны центры тяжести анионов  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ .

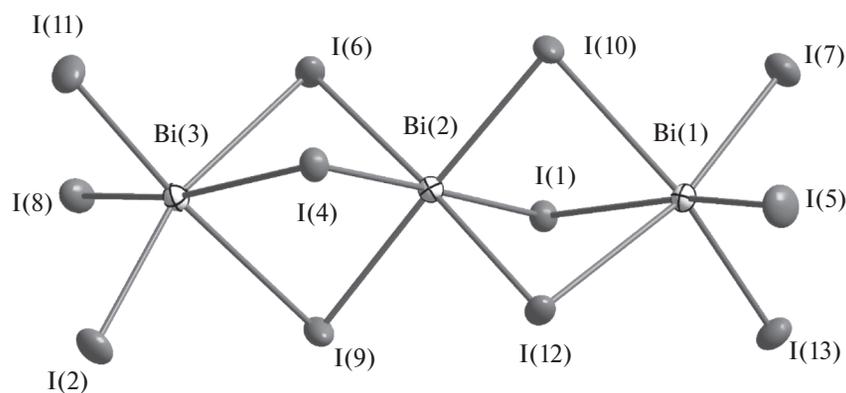


Рис. 5. Структура аниона  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$  в кристаллической структуре комплекса 2.

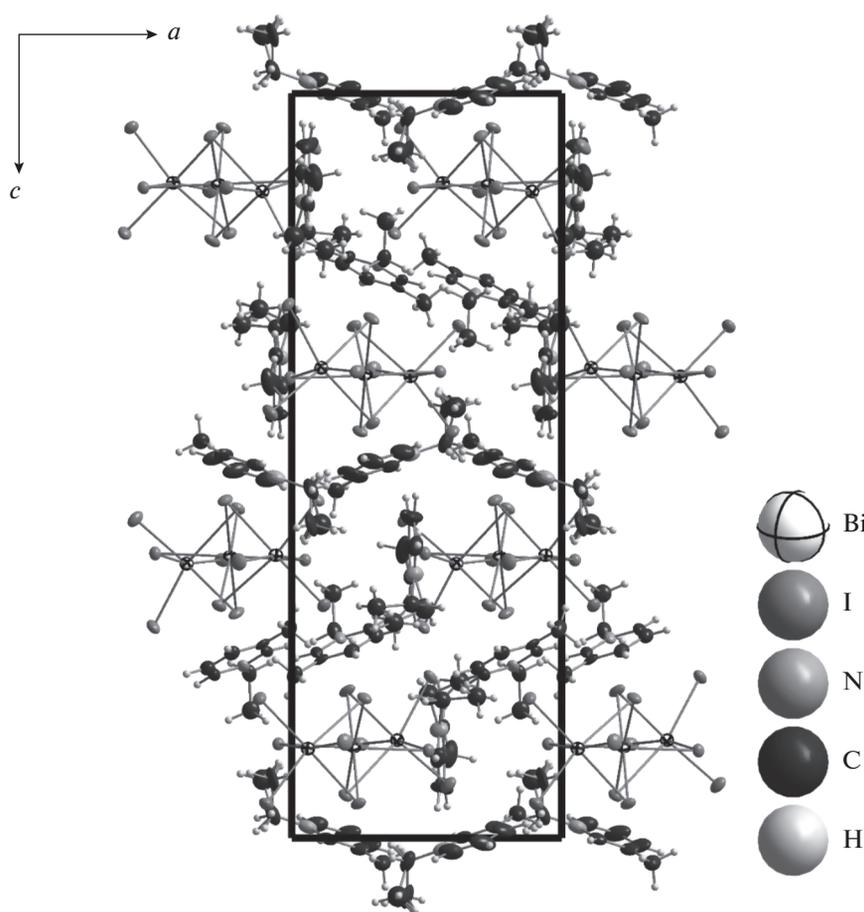


Рис. 6. Кристаллическая упаковка комплекса 2.

бильность и оценить ширину запрещенной зоны. Анализ кривых ТГА (рис. 8) показал, что оба соединения проявляют высокую стабильность и разлагаются при температуре  $>250^\circ\text{C}$ .

Спектры диффузного отражения образцов имеют четкий край поглощения (рис. 9). Полученные спектры диффузного отражения были пересчитаны

в спектры поглощения по классической формуле Кубелки–Мунка. Значение ширины запрещенной зоны, рассчитанное по полученным данным, составило 2.11 и 1.96 эВ для соединений **1** и **2** соответственно. Данные значения являются характерными для данных комплексов и согласуются с результатами, полученными ранее [44, 45].

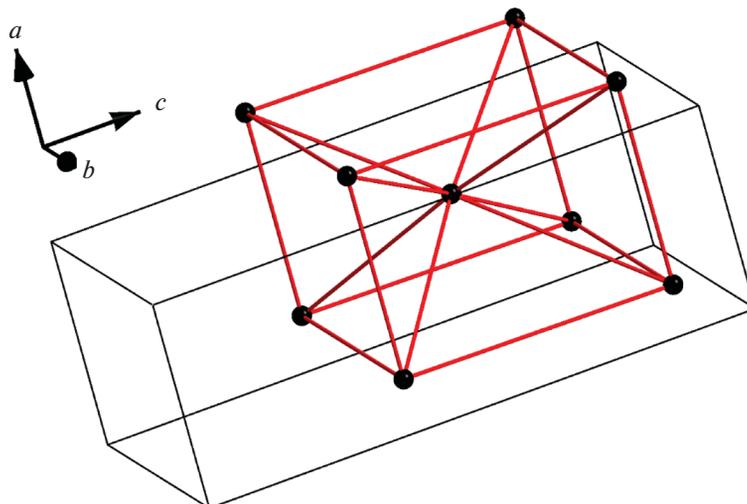


Рис. 7. ОЦК мотив упаковки анионов в кристаллической структуре комплекса **2**. Показаны центры тяжести анионов  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ .

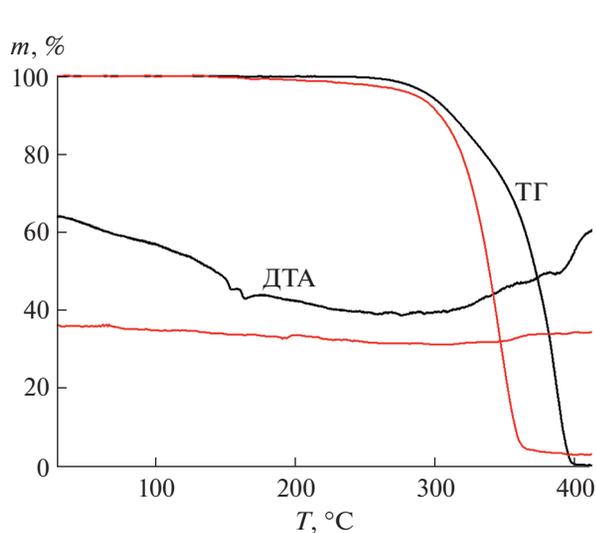


Рис. 8. Данные ТГА для веществ **1** (черный) и **2** (красный).

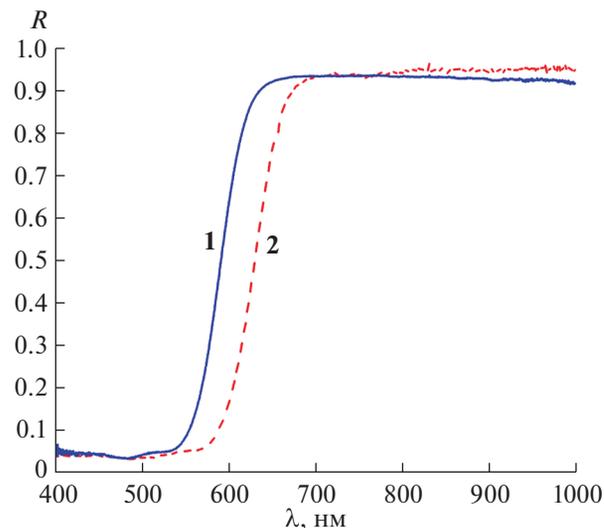


Рис. 9. Спектры диффузного отражения для веществ **1** (синий) и **2** (красный).

Получено два иодидных комплекса висмута с одним органическим противоионом и показано, что ключевое влияние на структуру и состав продуктов, в данном случае, оказывает выбор растворителя для проведения реакции и кристаллизации целевого продукта. Данный подход может быть расширен и на другие органические субстраты для синтеза новых галогенидных комплексов висмута.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 21-73-00192).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 312. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.10.010>
2. Deka R., Orthaber A. // *Dalt. Trans.* 2022. V. 51. № 22. P. 8540. <https://doi.org/10.1039/D2DT00755J>
3. Eickmeier H., Jaschinski B., Hepp A. et al. // *Zeitschrift für Naturforsch. Sect. B J. Chem. Sci.* 1999. V. 54. № 3. P. 305.

4. *Tereshansy M.A., Goforth A.M., Smith M.D. et al.* // Acta Crystallogr. Sect. E. 2006. V. 62. № 12. P. 3269. <https://doi.org/10.1107/S1600536806043960>
5. *Lin R.-G., Xu G., Lu G. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 11. P. 5538. <https://doi.org/10.1021/ic5002144>
6. *Sharutin V.V., Egorova I.V., Levchuk M.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 9. P. 613. <https://doi.org/10.1023/A:1020082731096>
7. *Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 1. P. 52. <https://doi.org/10.1134/S0036023609010124>
8. *Goforth A.M., Tereshansy M.A., Smith M.D. et al.* // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 2006. V. 62. № 9. P. M381. <https://doi.org/10.1107/S0108270106025972>
9. *Goforth A.M., Peterson L.R., Smith M.D. et al.* // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 11. P. 3529. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.010>
10. *Monakhov K.Y., Gourlaouen C., Pattacini R. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 3. P. 1562. <https://doi.org/10.1021/ic201859c>
11. *Yelovik N.A., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 7. P. 1196. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1872-y>
12. *Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 1. P. 87. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00636>
13. *Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A. et al.* // J. Mater. Chem. A 2019. V. 7. № 11. P. 5957. <https://doi.org/10.1039/C8TA09204D>
14. *Pandey S., Andrews A.P., Venugopal A.* // Dalt. Trans. 2016. V. 1. P. 8705. <https://doi.org/10.1039/c6dt01032f>
15. *Xu G., Guo G.-C., Wang M.-S. et al.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2007. V. 46. № 18. P. 3249. <https://doi.org/10.1002/anie.200700122>
16. *Heine J.* // Dalt. Trans. 2015. V. 44. № 21. P. 10069. <https://doi.org/10.1039/c5dt00813a>
17. *Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 7. P. 4077. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00265>
18. *Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 4. P. 2572. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00179>
19. *Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al.* // Molecules 2020. V. 25. № 12. <https://doi.org/10.3390/molecules25122765>
20. *Yelovik N.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 9. P. 4132. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02729>
21. *Mitzi D.B.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 26. P. 6107. <https://doi.org/10.1021/ic000794i>
22. *Иванов А.В., Герасименко А.В., Егорова И.В. et al.* // Коорд. химия. 2018. V. 44. № 4. P. 266. <https://doi.org/10.1134/S0132344X18040047>
23. *Shayapov V.R., Usoltsev A.N., Adonin S.A. et al.* // New J. Chem. 2019. V. 43. № 9. P. 3927. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00320G>
24. *Gagor A., Weclawik M., Bondzior B. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. № 17. P. 3286. <https://doi.org/10.1039/C5CE00046G>
25. *Wang D.-H., Zhao L.-M., Lin X.-Y. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. № 5. P. 1162. <https://doi.org/10.1039/C7QI00755H>
26. *Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G.* // Russ. J. Coord. Chem. 2012. V. 38. № 2. P. 106. <https://doi.org/10.1134/S1070328412020017>
27. *Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 2. P. 213. <https://doi.org/10.1134/S0036023611020045>
28. *Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G.* // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 9. P. 651. <https://doi.org/10.1134/S1070328410090034>
29. *Wang P., Chen Z.R., Li H.H.* // J. Clust. Sci. 2020. V. 31. № 5. P. 943. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01699-1>
30. *Shen J.-J., Li X.-X., Yu T.-L. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 17. P. 8271. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01599>
31. *Petrov A.A., Sokolova I.P., Belich N.A. et al.* // J. Phys. Chem. C 2017. V. 121. № 38. P. 20739. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08468>
32. *Fateev S.A., Petrov A.A., Khrustalev V.N. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 15. P. 5237. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01906>
33. *Belich N.A., Tychinina A.S., Kuznetsov V.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 5. P. 487. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.011>
34. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C 2019. V. 123. № 42. P. 26036. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08995>
35. *Sheldrick G.M.* // SADABS Progr. scaling Correct. area Detect. data 1996. <https://www.scienceopen.com/document?vid=5cab3651-c60c-4e6d-89cc-c55396e9e2dc>
36. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
37. *Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 23. P. 17320 V. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02599>
38. *Ahmed I.A., Blachnik R., Reuter H.* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie 2001. V. 627. № 9. P. 2057. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200109\)627:9<2057::AID-ZAAC2057>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200109)627:9<2057::AID-ZAAC2057>3.0.CO;2-7)
39. *Pike R.D., Marshall N.E., Martucci A.L.* // J. Chem. Crystallogr. 2021. V. 52. № 2. P. 161. <https://doi.org/10.1007/s10870-021-00901-5>
40. *Jiang Y.-X., Wang Y.-Y., Song L. et al.* // J. Clust. Sci. 2019 306 2019. V. 30. № 6. P. 1443. <https://doi.org/10.1007/S10876-019-01587-8>
41. *Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Buikin P.A. et al.* // Dalt. Trans. 2019. V. 48. № 22. P. 7602. <https://doi.org/10.1039/C9DT01019J>
42. *Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 12. P. 772. <https://doi.org/10.1134/S1070328418120102>
43. *Loor M., Bendt G., Hagemann U. et al.* // Dalt. Trans. 2016. V. 45. № 39. P. 15326. <https://doi.org/10.1039/C6DT02361D>
44. *Zhang Z.-P., Feng Q.-Y., Wang Q.-L. et al.* // J. Clust. Sci. 2018. V. 29. № 2. P. 367. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1339-9>
45. *Zhang Z.P., Feng Q.Y., Wei Y.L. et al.* // J. Clust. Sci. 2018. V. 29. № 4. P. 725. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1397-z>

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.87+547.53.024+548.312.5

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МЕЗИТИЛЕНСУЛЬФОНАТОВ  
ТЕТРАФЕНИЛФОСФОРА, -СУРЬМЫ И -ВИСМУТА  
 $\text{Ph}_4\text{EOSO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}$  ( $\text{E} = \text{P, Sb, Bi}$ )© 2022 г. В. В. Шарутин<sup>а</sup>, \*, О. К. Шарутина<sup>а</sup>, В. С. Сенчурин<sup>а</sup>, В. В. Красносельская<sup>а</sup><sup>а</sup>Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),  
пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

\*e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 04.07.2022 г.

Принята к публикации 05.07.2022 г.

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенильных соединений фосфора, сурьмы и висмута с мезитиленсульфоновой кислотой в бензоле с выходом до 91% синтезированы мезитиленсульфонаты тетрафенилфосфора, -сурьмы и -висмута  $\text{Ph}_4\text{EOSO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}$  ( $\text{E} = \text{P}$  (I),  $\text{Sb}$  (II),  $\text{Bi}$  (III)), особенности строения которых установлены методом РСА. Соединения I–III получены также из мезитиленсульфоновой кислоты и хлоридов тетрафенилфосфора, -сурьмы и -висмута в воде с выходом до 93%. По данным РСА, кристалл I состоит из катионов тетрафенилфосфония ( $\text{P}-\text{C}$  1.7911(15)–1.7975(16) Å, СРС 107.81(7)°–111.85(7)°) и мезитиленсульфонатных анионов ( $\text{S}-\text{O}$  1.4227(16)–1.4544(13) Å, ОСО 110.93(12)°–115.40(15)°). Соединения II и III изоструктурны, атомы сурьмы и висмута в II и III имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с мезитиленсульфонатным лигандом в аксиальном положении. Длины связей  $\text{E}-\text{C}_{\text{экв}}$  составляют 2.111(3)–2.124(3) Å (II) и 2.205(3)–2.213(3) Å (III), расстояния  $\text{E}-\text{C}_{\text{акс}}$  – 2.144(3) и 2.237(3) Å соответственно, аксиальные углы СЕО равны 174.13(8)° и 173.47(9)°. Расстояния  $\text{E}-\text{O}$  (2.469(2) и 2.658(2) Å) превышают сумму ковалентных радиусов атомов-партнеров.

**Ключевые слова:** мезитиленсульфонат тетрафенилфосфора, тетрафенилсурьмы, тетрафенилвисмута, синтез, строение

DOI: 10.31857/S0044457X22600803

## ВВЕДЕНИЕ

Малоизученным классом органических соединений элементов 15-ой группы являются их аренсульфонаты, которые могут обладать высокой каталитической активностью [1], а также использоваться в качестве реагентов в тонком органическом и элементоорганическом синтезе [2–6]. С точки зрения биохимии и медицины данный класс соединений имеет большой потенциал применения в качестве противораковых, противогрибковых и противобактериальных препаратов [5, 6].

В литературе описаны аренсульфонаты тетрафенилфосфора [7–16], тетрафенилсурьмы [17–19] и тетрафенилвисмута [20–23], которые получали из пентафенильных соединений элементов и соответствующей кислоты либо по реакции перераспределения радикалов [5, 6].

В настоящей работе синтезированы и структурно охарактеризованы мезитиленсульфонаты тетрафенилфосфора, -сурьмы и -висмута

$\text{Ph}_4\text{EOSO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}$  ( $\text{E} = \text{P, Sb, Bi}$ ), которые получали из пентафенильных соединений элементов или элементоорганических хлоридов  $\text{Ph}_4\text{ECl}$  ( $\text{E} = \text{P, Sb, Bi}$ ) и мезитиленсульфоновой кислоты.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные пентафенильные производные элементов и хлориды тетрафенилфосфора, -сурьмы и -висмута получали по методикам, описанным в [16, 24, 25]. В работе использовали также мезитиленсульфоновую кислоту (Alfa Aesar).

**Мезитиленсульфонат тетрафенилфосфора (I)** получали из эквимольных количеств пентафенилфосфора и мезитиленсульфоновой кислоты в бензоле (20°C, 1 ч). Выделены бесцветные кристаллы с  $t_{\text{пл}} = 168^\circ\text{C}$  (выход 91%). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3078 сл, 3053 сл, 2972 сл, 2934 сл, 2914 сл, 1585 ср, 1481 ср, 1435 с, 1246 ср, 1217 с, 1205 с,

1179 ср, 1159 сл, 1109 оч. с, 1084 с, 1016 с, 995 ср, 853 ср, 758 ср, 725 оч. с, 691 с, 675 с, 579 ср, 525 оч. с.

	С	Н
Найдено, %:	73.47;	5.81%.
Для $C_{33}H_{31}O_3PS$		
вычислено, %:	73.52;	5.81%.

**Мезитиленсульфонат тетрафенилсурьмы (II).** Получены бесцветные кристаллы с  $t_{пл} = 207^\circ C$  (выход 89%). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3055 сл, 2984 сл, 2967 сл, 2932 сл, 1603 сл, 1576 сл, 1447 ср, 1435 с, 1381 ср, 1261 с, 1186 ср, 1165 ср, 1150 оч. с, 1072 с, 1020 ср, 995 оч. с, 849 ср, 743 с, 731 ср, 689 с, 675 оч. с, 577 ср, 546 ср, 527 сл, 449 ср.

	С	Н
Найдено, %:	62.77;	4.98%.
Для $C_{33}H_{31}O_3SSb$		
вычислено, %:	62.92;	4.93%.

**Мезитиленсульфонат тетрафенилвисмута (III).** Выделены бесцветные кристаллы с  $t_{разл} = 178^\circ C$  (выход 62%). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3051 сл, 2984 сл, 2967 сл, 2930 сл, 1601 ср, 1562 с, 1435 с, 1435 с, 1408 сл, 1379 ср, 1234 с, 1153 оч. с, 1060 с, 1007 с, 969 с, 951 ср, 739 с, 727 ср, 675 с, 581 с, 545 ср, 527 сл, 440 ср.

	С	Н
Найдено, %:	55.19;	4.38%.
Для $C_{33}H_{31}O_3SbI$		
вычислено, %:	55.26;	4.33%.

Соединения I–III синтезировали также смешением водных растворов хлорида тетрафенилфосфора, -сурьмы, -висмута и мезитиленсульфоновой кислоты. После испарения растворителя из реакционной смеси выделены кристаллы I (93%), II (90%) и III (82%). Температуры плавления и ИК-спектры мезитиленсульфонатов, полученных данным способом, совпадали с температурами плавления и ИК-спектрами мезитиленсульфонатов, полученных по реакциям дефенилирования пентафенильных соединений мезитиленсульфоновой кислотой.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr. Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-NT. PCA осуществляли на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, первичная обработка данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проведены по программам [26–28]. Структуры определены прямым методом

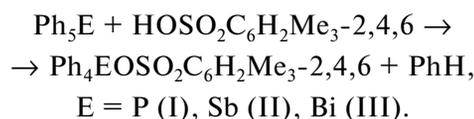
и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–III приведены в табл. 1.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2167369 (I), 2115625 (II), 2128684 (III)); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

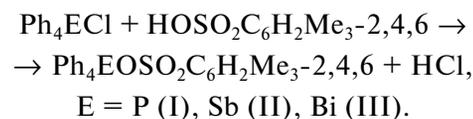
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В основе одного из эффективных способов получения тетрафенильных производных элементов 15-ой группы общей формулы  $Ph_4EX$  лежит реакция дефенилирования пентафенильных соединений кислотой  $HX$  [2, 5, 6].

Установлено, что реакции пентафенильных производных фосфора, сурьмы и висмута с мезитиленсульфоновой кислотой протекают с образованием соответствующих мезитиленсульфонатов с выходом до 91%.



Реакции проводили при комнатной температуре в растворе бензола, используя для контроля метод тонкослойной хроматографии. Показано, что в течение нескольких минут из реакционной смеси исчезают пентафенильные соединения элементов и после медленного испарения растворителя появляются кристаллы целевых продуктов. Соединения I–III являются бесцветными веществами, устойчивыми к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимыми в ароматических углеводородах, хлороформе, тетрагидрофуране и воде. Нами установлено, что мезитиленсульфонаты I–III можно синтезировать также по реакции обмена из галогенидов тетрафенилфосфора, -сурьмы, -висмута и мезитиленсульфоновой кислоты в воде:



В ИК-спектре соединения I полосы поглощения валентных колебаний метильных групп расположены при 3053 (асимметричные колебания) и 2972  $cm^{-1}$  (симметричные колебания) [29, 30]. Валентным колебаниям связей  $C_{Ar}-H$  отвечает полоса поглощения малой интенсивности при 3078  $cm^{-1}$ , внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полоса при 853  $cm^{-1}$ , плоскостным деформационным колебаниям – полосы при 1109 и 1084  $cm^{-1}$ . Валентным колеба-

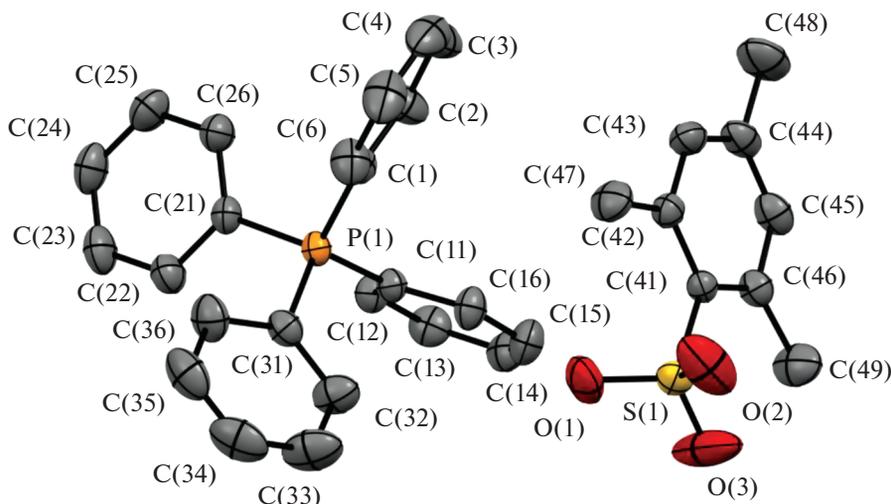
Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
<i>M</i>	538.61	629.39	716.62
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	10.102(5)	10.078(6)	10.139(5)
<i>b</i> , Å	10.307(6)	14.099(17)	14.152(10)
<i>c</i> , Å	14.801(7)	20.785(17)	20.898(10)
α, град	102.87(3)	90.00	90.00
β, град	107.863(18)	100.63(3)	100.279(17)
γ, град	96.94(3)	90.00	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1400.0(13)	2903(3)	2951(3)
<i>Z</i>	2	4	4
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.278	1.440	1.613
μ, мм <sup>-1</sup>	0.205	1.054	6.077
<i>F</i> (000)	568.0	1280.0	1408.0
Размер кристалла, мм	0.5 × 0.5 × 0.26	0.31 × 0.28 × 0.17	0.36 × 0.25 × 0.17
Область сбора данных по 2θ, град	5.74–71.44	5.68–54.46	6.08–61.2
Интервалы индексов отражений	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –29 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Измерено отражений	87468	37537	119225
Независимых отражений	12929 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0347)	6434 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0429)	9005 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0697)
Отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	9054	5144	6777
Переменных уточнения	346	346	346
<i>GOOF</i>	1.030	1.038	1.047
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0536, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1442	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0290, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0608	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0305, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0496
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0838, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1623	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0461, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0686	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0580, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0556
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0.66/–0.60	0.61/–0.56	0.96/–0.86

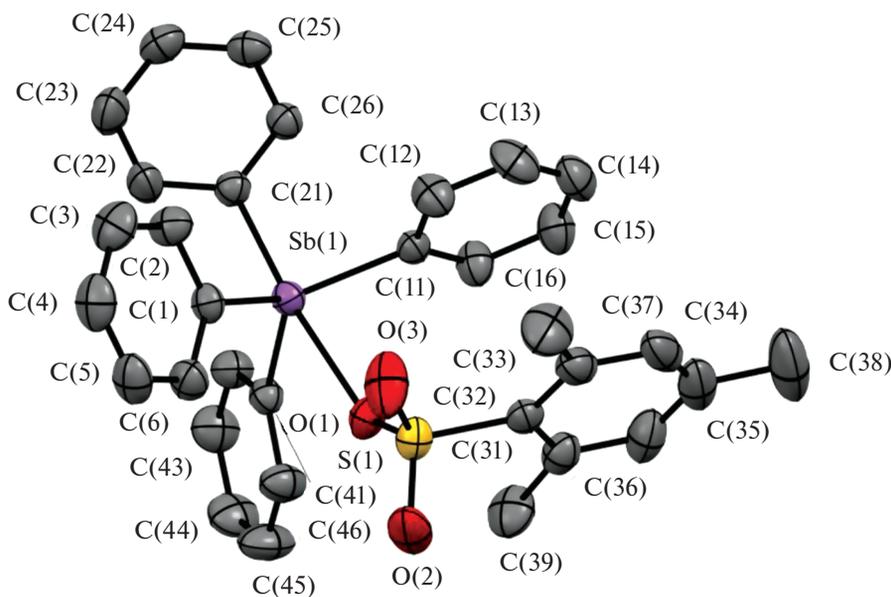
ниям связей P–C<sub>ph</sub> соответствуют полосы при 1435 и 995 см<sup>-1</sup>. ИК-спектр также содержит характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов (1585 и 1481 см<sup>-1</sup>). Полосы высокой интенсивности при 1217 см<sup>-1</sup> (асимметричные колебания) и средней интенсивности при 1016 см<sup>-1</sup> (симметричные колебания) относятся к валентным колебаниям группы SO<sub>2</sub>. Полоса поглощения высокой интенсивности валентных колебаний связи S–O расположена при 675 см<sup>-1</sup>. Интенсивная полоса поглощения при 525 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям связи C<sub>Ar</sub>–S. ИК-спектры соединений II и III весьма похожи на ИК-спектр соединения I, одна-

ко смещение полос валентных колебаний группы SO<sub>2</sub> (1261, 1059 см<sup>-1</sup> в II и 1234, 1060 см<sup>-1</sup> в III) указывает на неравноценность в них связей сера–кислород.

По данным РСА, кристалл I образован ионами (рис. 1). Углы СРС при атоме фосфора (107.81(7)°–111.85(7)°), мало отличающиеся от теоретического значения, и связи P–C (1.7911(15)–1.7975(16) Å), изменяющиеся в очень узком интервале, подтверждают практически не искаженную тетраэдрическую конфигурацию катионов тетрафенилфосфония. Мезитиленсульфонатные анионы не имеют контактов с центральным атомом катиона, атом серы тетракоординирован:



**Рис. 1.** Общий вид соединения I (атомы водорода не показаны). P–C 1.7911(16)–1.7975(16) Å, S–O 1.4227(16)–1.4544(13) Å, S–C 1.8035(13) Å; CPC 107.81(7)°–111.85(7)°, OSC 105.25(7)°–108.60(8)°, OSO 110.71(11)°–115.40(15)°.



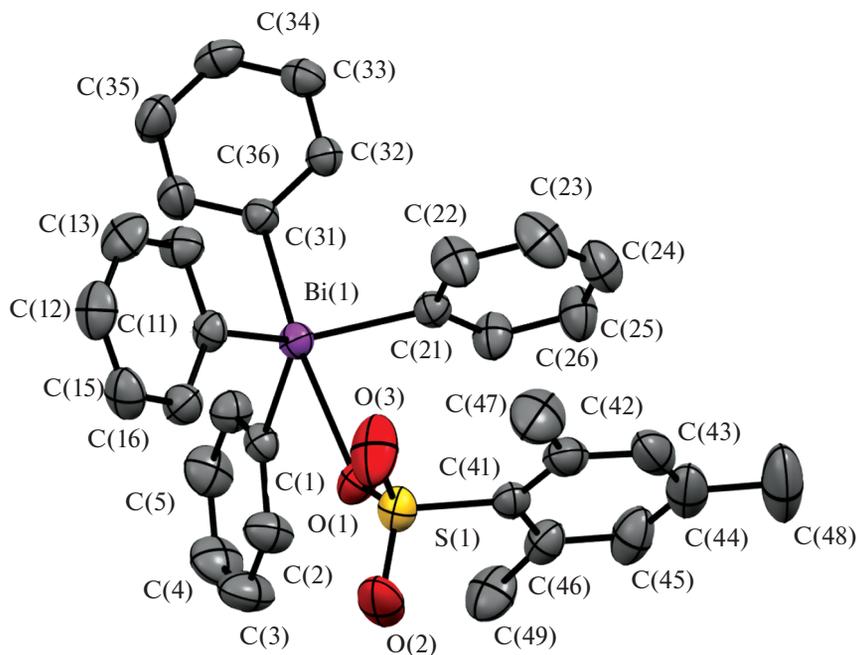
**Рис. 2.** Общий вид соединения II (атомы водорода не показаны). Sb–O 2.469(2) Å, Sb–C 2.111(3)–2.144(3) Å; S–O(1) 1.471(2) Å, S–O(2,3) 1.431(2), 1.437(2) Å, S–C 1.796(3) Å;  $C_{\text{эКВ}}SbC_{\text{эКВ}}$  115.34(10)°–118.96(10)°, OSbC(21) 174.13(8)°, OSbC<sub>эКВ</sub> 77.07(9)°–84.85(10)°, C(21)SbC<sub>эКВ</sub> 97.20(11)°–100.14(10)°.

углы OSC и OSO варьируют в интервалах 105.25(7)°–108.60(8)° и 110.71(11)°–115.40(15)° соответственно; различающиеся значения двойных связей S(1)–O(1,2,3) (1.4544(13), 1.4227(16) и 1.4405(16) Å соответственно) обусловлены, очевидно, участием атомов кислорода в различных межмолекулярных взаимодействиях.

Кристаллы соединений II и III являются изоструктурными (моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/n$ ), что часто встречается среди аналогичных

производных сурьмы и висмута. Атомы сурьмы в II и висмута в III с учетом координированных мезитиленсульфонатных лигандов имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (рис. 2, 3).

Искажение координационных полиэдров центральных атомов в II и III проявляется в их значительном выходе (0.324 и 0.373 Å соответственно) из экваториальной плоскости в сторону аксиального атома углерода, а также в близо-



**Рис. 3.** Общий вид соединения III (атомы водорода не показаны). Bi–O(1) 2.658(2) Å, Bi–C 2.205(3)–2.237(3) Å; S–O(1) 1.458(2) Å, S–O(2,3) 1.433(3), 1.447(3) Å, S–C 1.806(3) Å;  $C_{\text{эКВ}}\text{Bi}C_{\text{эКВ}}$  115.10(12)°–119.46(11)°,  $\text{O}BiC(31)$  173.47(9)°,  $\text{O}BiC_{\text{эКВ}}$  75.71(10)°–84.19(10)°,  $C(31)BiC_{\text{эКВ}}$  97.85(12)°–101.41(12)°.

сти значений связей E–C<sub>эКВ</sub> и E–C<sub>акс</sub>, которые составляют 2.111(3)–2.124(3), 2.144(3) Å в II и 2.205(3)–2.213(3), 2.237(3) Å в III. Суммы валентных углов SEC в экваториальной плоскости меньше 360° (352.64(10)° в II, 351.61(11)° в III), при этом углы C<sub>акс</sub>EC<sub>эКВ</sub> (97.20(11)°–100.14(10)° и 97.85(12)°–101.41(12)° соответственно) больше, а углы OEC<sub>эКВ</sub> (77.07(9)°–84.85(10)° в II и 75.71(10)°–84.19(10)° в III) меньше 90°. Аксиальные углы CEO (174.13(8)° и 173.47(9)° соответственно) имеют обычные значения для соединений типа Ar<sub>4</sub>EX. Координационные связи E–O (2.469(2) и 2.658(2) Å) превышают сумму ковалентных радиусов атомов-партнеров (2.05 Å для сурьмы и кислорода; 2.14 Å для висмута и кислорода [31]), но значительно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.58 и 3.59 Å соответственно [32]). В сульфонатном заместителе соединения II длина одной из связей S–O(1) (1.471(2) Å) близка к значению одинарной связи и превышает две другие связи S–O(2) и S–O(3) (1.437(2) и 1.431(2) Å), порядок которых больше. В III связи S–O более выравнены и расстояние S–O(1) (1.458(2) Å) лишь немного превосходит расстояния S–O(2) и S–O(3) (1.447(3) и 1.433(3) Å).

Упаковка ионов в кристалле I определяется слабыми контактами O<sub>Mes</sub>⋯H<sub>Ph</sub> 2.45–2.65 Å, при этом наиболее прочные межкатионные контакты (2.46 и 2.48 Å) образуются с участием *para*- и *ortho*-атомов водорода одного фенильного лиганда, для трех других фенильных групп аналогичные

контакты (2.64 и 2.66 Å) превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода (2.62 Å) [32]. В II и III межмолекулярные контакты O<sub>Mes</sub>⋯H<sub>Ph</sub> (2.47, 2.51 Å в II и 2.45, 2.47 Å в III) прочнее, чем O<sub>Mes</sub>⋯H<sub>Mes</sub> (2.60 Å в II и III).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мезитиленсульфонаты тетрафенилфосфора, -сурьмы и -висмута, синтезированные из пентафенильных соединений элементов или элементоорганических хлоридов Ph<sub>4</sub>ECl (E = P, Sb, Bi) и мезитиленсульфоновой кислоты, имеют различное строение: для производного фосфора наблюдается ионное строение, в соединениях сурьмы и висмута Ph<sub>4</sub>EOSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>-2,4,6 связи E–O имеют координационный характер.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600803>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ugarte R.A., Devarajan D., Mushinski R.M., Hudnall T.W.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 11150. <https://doi.org/10.1039/C6DT02121B>
2. *Зыкова А.Р.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2020. Т. 12. № 4. С. 5. <https://doi.org/10.14529/chem200401>
3. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 45. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 49.] <https://doi.org/10.1134/S1070328420100012>
4. *Шарутин В.В., Мосунова Т.В.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2020. Т. 12. № 3. С. 7. <https://doi.org/10.14529/chem200301>
5. *Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 10. P. 663. [*Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 10. С. 579.] <https://doi.org/10.1134/S1070328420100012>
6. *Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 12. P. 791. [*Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 12. С. 719.] <https://doi.org/10.1134/S1070328421120022>
7. *Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2018. Т. 10. № 2. С. 48. <https://doi.org/10.14529/chem180206>
8. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О.* // Изв. высш. учебн. завед. Сер. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 2. С. 4. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196202.5823>
9. *Akutsu H., Masaki K., Mori K. et al.* // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 2126. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.03.023>
10. *Galpothdeniya W.I.S., Fronczek F.R., Cong M. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2016. V. 4. P. 1414. <https://doi.org/10.1039/C5TB02038G>
11. *Akutsu H., Yamada J., Nakatsuji S., Turner S.S.* // CrystEngComm. 2009. V. 11. P. 2588. <https://doi.org/10.1039/b909519e>
12. *Onoda A., Yamada Y., Doi M. et al.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 516. <https://doi.org/10.1021/ic0003067>
13. *Akutsu H., Ishihara K., Ito S. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 136. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.001>
14. *Camerel F., Le Helloco G., Guizouarn T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. P. 1979. <https://doi.org/10.1021/cg401416h>
15. *Ferrer E.G., Williams P.A.M., Castellano E.E., Piro O.E.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. Bd. 628. S. 1979. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200209\)628:9/10<1979::AID-ZAAC1979>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::AID-ZAAC1979>3.0.CO;2-V)
16. *Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Boyarkina E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. № 1. P. 78. [*Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К., Бояркина Е.А.* // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 1. С. 80.] <https://doi.org/10.1134/S1070363209010125>
17. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 9. С. 1531.
18. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 8. С. 1311.
19. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 1. P. 13. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакузина А.П. и др.* // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 1. С. 15.] <https://doi.org/10.1023/B:RUO0.0000011636.28262.d3>
20. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 9. С. 1470.
21. *Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 7. P. 468. [*Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. и др.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 7. С. 502.] <https://doi.org/10.1023/A:1024722812183>
22. *Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. № 3. P. 168. [*Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакузина А.П. и др.* // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 3. С. 176.] <https://doi.org/10.1134/S1070328407030037>
23. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 5. P. 734. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С.* // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 776.] <https://doi.org/10.1134/S0022476620050091>
24. *Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н.* Методы элементоорганической химии. Сурьма. Висмут. М.: Наука, 1976. 485 с.
25. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. T. 65. № 11. С. 1712. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1516.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620110170>
26. SMART and SAINT-Plus. Version 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
27. SHELXTL/PC. Version 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison: (WI, USA), 1998.
28. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
29. *Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррил Т.* Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983. 704 с.
30. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К.* Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006. 440 с.
31. *Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. P. 2832. <https://doi.org/10.1039/B801115J>
32. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806. <https://doi.org/10.1021/jp8111556>

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.979.733

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА  
КОМПЛЕКСОВ ОКСО[5,10,15,20-ТЕТРА(4-  
МЕТИЛФЕНИЛ)ПОРФИНАТО](ЭТОКСИ)МОЛИБДЕНА(V)  
С 4-ПИКОЛИНОМ И N-МЕТИЛ-2-(ПИРИДИН-4-ИЛ)-3,4-  
ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНОМ© 2022 г. Е. В. Моторина<sup>а, \*</sup>, И. А. Климова<sup>б</sup>, Н. Г. Бичан<sup>а</sup>, Т. Н. Ломова<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия<sup>б</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр-т Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

\*e-mail: evm@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 29.04.2022 г.

После доработки 06.06.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

Изучение аксиальной химии металлопорфиринов открывает возможности перехода к надмолекулярным структурам, включая наноразмерные, для сенсорики и оптоэлектроники. С целью получения нового вклада в данное направление и с учетом высокой аксиальной реакционной способности и больших значений координационного числа молибдена(V) в его порфириновых комплексах в данной работе изучены реакции оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этоксимолибдена(V) с 4-пиколином и N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином в толуоле методами химической термодинамики и кинетики, УФ-видимой, ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии поглощения, флуоресценции и масс-спектрометрии. Установлено химическое строение интермедиатов и продуктов сложных реакций (координационных триад состава молибден(V)порфирин : фуллеро[60]пирролидин = 1 : 2) и их ключевые спектральные параметры. Определением электронно-оптических параметров триад и прекурсоров обоснована перспектива использования молибден(V)порфирина в качестве оптического хемосенсора высоколетучих и других азотистых оснований. Обнаруженный эффект гашения флуоресценции молибден(V)порфирина в составе триады может быть полезным при разработке фоточувствительных слоев в фотопреобразующих устройствах.

**Ключевые слова:** молибден(V)порфирин, 4-пиколин, фуллеро[60]пирролидин, аксиальные комплексы, перспективы применения

**DOI:** 10.31857/S0044457X22600712

## ВВЕДЕНИЕ

Химия порфириновых комплексов оксо-молибдена(V) открывает широкие возможности для получения новых практически важных самоорганизующихся систем с азотистыми основаниями разной степени сложности их химической структуры. Ион молибдена высоких степеней окисления проявляет сильное сродство к кислороду; комплексы пятивалентного молибдена, имеющие оксо-лиганд в своем составе, являются наиболее устойчивыми. В литературе еще с конца прошлого века представлены синтез, спектральные и рентгеноструктурные характеристики, а также данные о реакционной способности порфириновых комплексов оксомолибдена(V) [1–6]. Отмечаются широкие возможности модифика-

ции макроцикла путем функционального замещения [7] и лабильность аксиальных групп в *транс*-положении относительно очень устойчивого оксолиганда [8–13]. Высокая реакционная способность комплексов оксо-молибдена(V) в реакциях окисления-восстановления отражена в работах [14–20]. В [19, 20] сообщается об электрохимических реакциях порфириновых комплексов оксо-молибдена(IV, V и VI) в неводных средах. На примере O=Mo(X)(TRP) (X – однозарядный анион, TRP – дианион 5,10,15,20-тетрафенилпорфина) обнаружена зависимость окислительно-восстановительного потенциала реакции Mo(V)/Mo(IV) от природы аксиального лиганда X<sup>-</sup>. Каталитические свойства комплексов молибдена(V) продемонстрированы на примере порфиринового аналога – коррола. В [21] предло-

жен каталитический цикл для реакции эпокси-рования олефинов с использованием оксо(5,10,15-трис(4-цианопенил)корролато)молибдена(V).

Значительное количество работ посвящено исследованиям оксо-молибденовых донорно-акцепторных комплексов непорфириновой природы [22–26]. Синтезирован металлотитиолоновый комплекс состава  $\text{MoO}(\text{SPh})_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Dt}^0)$  ( $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Dt}^0$  – N,N'-изопропил-пиперазин-2,3-дитион), который демонстрирует необычные низкоэнергетические переходы с переносом заряда от лиганда к лиганду (LL'CT), характерные для электронной структуры молекулярных переключающих устройств [27]. Из доступных классов органических соединений порфирины и их аналоги обладают преимуществами, подходящими для разработки ионных хемосенсоров (ХС) [28, 29]. В [30] мониторинг удаления  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  из воды основан на использовании порфиринов в качестве молекулярных ХС. Благодаря химической стабильности, структурным и фотофизическим характеристикам, а также способности генерировать оптический сигнал в присутствии малых органических молекул и летучих органических соединений (VOCs) металлопорфирины (MP) могут проявлять свойства хемосенсорных платформ [31–38]. С помощью этих соединений можно распознавать и аксиально связывать органические основания как за счет супрамолекулярных взаимодействий, так и за счет образования донорно-акцепторных связей на центральном атоме.

С целью получения новых хемосенсорных и фотоактивных систем в настоящей работе по оригинальной методике синтезирован оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этокси)молибден(V) ( $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$ ), обоснован механизм и параметры обнаружения 4-пиколина (Pic) синтезированным комплексом, получена и изучена его донорно-акцепторная триада с N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином (PyF) состава  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyF})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$ , проявляющая эффект гашения флуоресценции молибден(V)порфирина, связанный, возможно, с фотоиндуцированным электронным переносом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этокси)молибден(V) ( $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$ )** синтезировали по реакции 0.01 г ( $1.6 \times 10^{-5}$  моль)  $\text{H}_2\text{TTP}$  с 0.009 г ( $6.0 \times 10^{-5}$  моль)  $\text{MoO}_3$  в 0.4 г фенола при температуре кипения смеси в течение 2 ч. Фенол из реакционной смеси удаляли многократной промывкой горячей дистиллированной водой. Твердую реакционную смесь растворяли в хлороформе ( $\text{CHCl}_3$ ) и проводили двукратную хроматографию на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием  $\text{CHCl}_3$

и смеси  $\text{CHCl}_3$ –этанол в объемном соотношении 4 : 1 в ходе первой и второй хроматографии соответственно. Выход  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$  60%. Электронный спектр поглощения (ЭСП) в толуоле ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg ε)): 340.0 (4.50), 453.0 (5.19), 580.0 (4.16), 620.0 (4.09). ИК-спектр в KBr ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): колебания бензольных колец при 684, 723 ( $\nu(\text{C}-\text{H})$ ); 1069, 1184 ( $\delta(\text{C}-\text{H})$ ); 1516, 1493, 1643 ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ); 2951, 2923 ( $\nu(\text{C}-\text{H})$ ); колебания пиррольных колец при 796 ( $\nu(\text{C}-\text{H})$ ); 1020 ( $\text{C}_3-\text{C}_4$ ),  $\nu(\text{C}-\text{N})$ ,  $\delta(\text{C}-\text{H})$ ; 1340 ( $\nu(\text{C}-\text{N})$ ); 1402 ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ); 1379, 1465 ( $-\text{CH}_3$ ); 431 ( $\text{Mo}-\text{N}$ ); 525 ( $\text{Mo}-\text{O}$ ); 948 ( $\text{Mo}=\text{O}$ ). ИК, CsBr ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 432 ( $\text{Mo}-\text{N}$ ), 521 ( $\text{Mo}-\text{O}$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): 8.38 (уш. с, 8 $\text{H}_\beta$ ), 8.04 (с, 8 $\text{H}_\alpha$ ), 7.77 (с, 8 $\text{H}_\text{м}$ ), 3.70 (кв,  $J = 20$ , 2 $\text{H}_{-\text{CH}_2-}$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ), 2.77 (с, 12 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$ ), 1.235 (т,  $J = 19$ , 3 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ). MS (MALDI-TOF, CHCA),  $m/z$ : 783.058 [ $\text{M}-\text{OEt}$ ] $^+$ .

**Оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этокси)(ди-4-пиколин)молибден(V) ( $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Pic})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$ )** синтезировали по реакции  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$  с Pic в толуоле при 298 К в течение 1 ч с выходом, близким к 100%. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 453.0, 584.0, 629.0. ИК-спектр в KBr ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2952, 2923, 2853, 1632, 1514, 1462, 1431, 1403, 1384, 1335, 1207, 1183, 1109, 1072, 1018, 948, 878, 798, 723, 695, 646, 536, 522, 476, 466, 433, 421, 414, 407, 389.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): 8.86 (уш. с, 1 $\text{H}_\alpha$  (Pic)), 8.68 (с, 1 $\text{H}_\alpha$  (Pic)), 8.45 (д,  $J = 5$ , 2 $\text{H}_\alpha$  (Pic)), 7.83–7.59 (м, 8 $\text{H}_\beta$ , 8 $\text{H}_\alpha$ , 8 $\text{H}_\text{м}$ ), 7.19–7.15 (м, 2 $\text{H}_\text{м}$  (Pic)), 7.102 (д,  $J = 5.5$ , 2 $\text{H}_\text{м}$  (Pic)), 3.71 (кв,  $J = 21$ , 2 $\text{H}_{-\text{CH}_2-}$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ), 2.77 (уш. с, 12 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$ ), 2.35 (с, 6 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$  (Pic)), 1.24 (кв,  $J = 21$ , 3 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ). MS (MALDI-TOF, CHCA),  $m/z$ : 1044.207 [ $\text{M}-\text{OEt} + 2\text{K}$ ] $^+$ .

**Оксо(5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато)(этокси)[N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин]молибден(V) ( $[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyF})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$ )** синтезировали по реакции  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$  с PyF в толуоле при 298 К в течение 1 ч с выходом, близким к 100%. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 453.0, 580.0, 620.0. ИК-спектр в KBr ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2948, 2921, 2851, 2784, 2329, 1730, 1633, 1597, 1562, 1513, 1463, 1429, 1376, 1333, 1314, 1292, 1267, 1246, 1206, 1163, 1123, 1108, 1069, 1018, 990, 940, 911, 876, 840, 824, 800, 785, 767, 747, 725, 707, 663, 635, 598, 575, 541, 523, 527, 504, 486, 479, 465, 430, 390, 373.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): 8.67 (уш. с, 4 $\text{H}_{\text{Py}}$  (PyF)), 8.01–7.60 (м, 8 $\text{H}_\beta$ , 8 $\text{H}_\alpha$ , 8 $\text{H}_\text{м}$ , 4 $\text{H}_{\text{Py}}$  (PyF)), 4.99 (д,  $J = 9.0$ , 2 $\text{H}_{-\text{CH}_2-}$  (PyF)), 4.92 (с, 2 $\text{H}_{-\text{CH}-}$  (PyF)), 4.28 (д,  $J = 9.5$ , 2 $\text{H}_{-\text{CH}_2-}$  (PyF)), 3.70 (кв,  $J = 20$ , 2 $\text{H}_{-\text{CH}_2-}$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ), 2.76 (м, 12 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$ , 6 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$  (PyF)), 1.245 (кв,  $J = 25$

3H  $_{-CH_3}$ ,  $-OC_2H_5$ ). MS (MALDI-TOF, CHCA),  $m/z$ : 2848.274 [M-OEt + 2CHCA]<sup>+</sup>.

**4-метилпиридин (Pic).** В работе использовали 4-пиколин марки "Acros Organics" ( $t_{кип} = 145^\circ\text{C}$ ,  $d = 0.950$ ).

**N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин (PyF)** получали в соответствии с общей процедурой синтеза фуллеропирролидина [39]. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{max}$ , нм (lgε)) 433 (3.56), 328, 312. ИК-спектр в KBr ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2948, 2920, 2845 ( $\nu$ (C-H),  $-CH_3$ -группа); 1430, 1179, 574, 527 (колебания фуллеренового фрагмента), 1463 ( $\delta$ (C-H),  $-CH_3$ -группа), 1736, 1595, 1561, 1409, 1334, 1314, 1268, 1246, 1215, 1123, 1109, 1083, 1067, 1034, 989, 940, 910, 840, 824, 785, 767, 737, 707, 664, 635, 598, 553, 504, 479, 448, 431, 404 (колебания пиридинового и пирролидинового колец PyF). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц;  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц;  $CDCl_3$ ): 8.70 (д,  $J = 4.88$ , 2H<sub>Py</sub>, -CH), 7.83 (уш. с, 2H<sub>Py</sub>, -CH), 5.01 (д,  $J = 9.77$ , 1H  $_{-CH_2-}$ ), 4.96 (с, 1H  $_{-CH-}$ ), 4.30 (д,  $J = 9.77$ , 1H  $_{-CH_2-}$ ), 2.82 (с, 3H  $_{-CH_3}$ ). MS (MALDI-TOF),  $m/z$ : 854.0 [M]<sup>+</sup>.

В исследовании использовали C<sub>60</sub> (99.9%) фирмы NeoTechProduct, пиридин-4-карбоксихальдегид (97%) и N-метилглицин (98%, Sigma-Aldrich). Толуол осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли ( $t_{кип} = 110.6^\circ\text{C}$ ). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру, оно не превышало 0.01%.

Равновесия и скорости реакций O=Mo(OEt)TTP с Pic или PyF исследовали спектрофотометрически, соответственно методами молярных отношений и избыточных концентраций. Спектры флуоресценции (длина волны возбуждения 410 нм) регистрировали на спектрометре Avantes в толуольных растворах при 298 К. Для регистрации масс-спектров O=Mo(OEt)TTP и продуктов его взаимодействия с основаниями использовали метод время-пролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией MALDI-TOF. ЭСП, ИК, <sup>1</sup>H ЯМР и масс-спектры регистрировали соответственно на спектрофотометре UV-vis Agilent 8454, спектрометрах VERTEX 80v, AVANCE-500 и масс-спектрометре Shimadzu AXIMA Confidence.

Для изучения равновесий и скоростей сложных реакций O=Mo(OEt)TTP со взятыми органическими основаниями использовали те же экспериментальные приемы, что и для систем, описанных ранее [40], с той лишь разницей, что в нашем исследовании наряду с односторонними имеют место двухсторонние реакции в ходе сложного процесса. Для процедуры титрования использовали серии растворов с постоянной концентрацией

в толуоле для O=Mo(OEt)TTP ( $C_{MP} = 5.90 \times 10^{-6}$  моль/л для системы O=Mo(OEt)TTP-Pic-толуол;  $C_{MP} = 2.98 \times 10^{-6}$  моль/л для системы O=Mo(OEt)TTP-PyF-толуол) и переменной концентрацией в толуоле для Pic (от  $3.40 \times 10^{-3}$  до 9.35 моль/л) и PyF (от  $5.89 \times 10^{-6}$  до  $1.36 \times 10^{-4}$  моль/л) и длину волны 450 нм в качестве рабочей. Измерения оптической плотности в ходе реакций проводили в начальный момент времени и во времени до окончания реакций (время-зависимое спектрофотометрическое титрование (ВЗСТ) для медленно устанавливающихся равновесий [41]).

Для изучения явления гашения люминесценции O=Mo(OEt)TTP в составе его координационного комплекса с PyF использовали растворы с постоянной концентрацией ( $2.98 \times 10^{-6}$  моль/л) для O=Mo(OEt)TTP и изменяющейся концентрацией (от 0 до  $1.36 \times 10^{-4}$  моль/л) для PyF и длину волны возбуждения 410 нм.

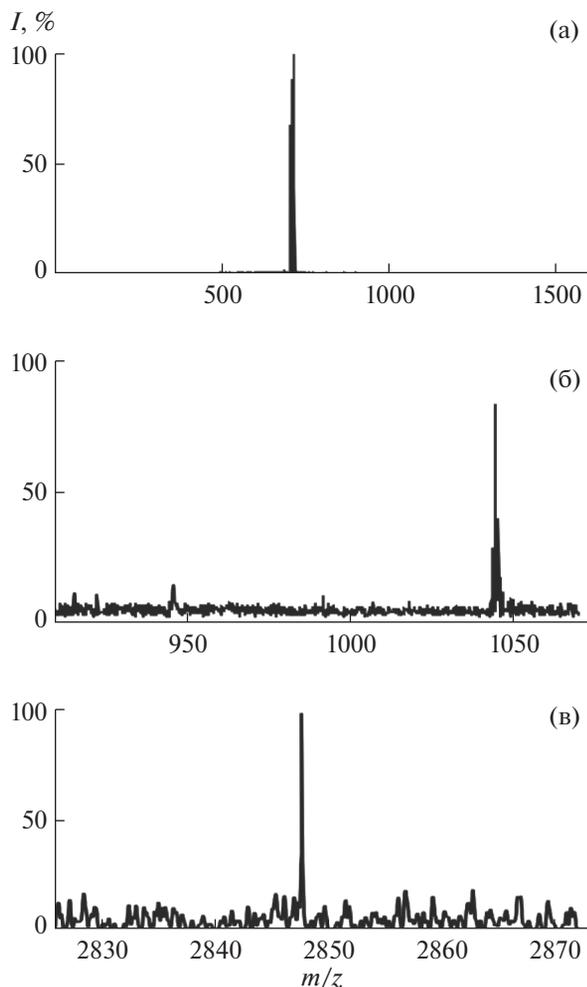
## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Константы равновесий двухсторонних реакций и константы скорости односторонних реакций определяли по формулам (1), (2) аналогично [42].

$$K = \frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_0} \frac{1}{1 - \frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_0} \left( C_L - C_{MP}^\circ \frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_0} \right)^n}, \quad (1)$$

$$k_{эф} = (1/\tau) \ln((A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty)). \quad (2)$$

В уравнении (1)  $C_{MP}^\circ$  и  $C_L$  – начальные концентрации соответственно O=Mo(OEt)TTP и Pic, PyF в толуоле;  $A_0$ ,  $A_p$ ,  $A_\infty$  – оптические плотности на рабочей длине волны растворов O=Mo(OEt)TTP, равновесных смесей при определенной концентрации Pic или PyF и продукта реакции,  $n$  – число прореагировавших молекул Pic или PyF; в уравнении (2)  $A_0$ ,  $A_\tau$ ,  $A_\infty$  – оптические плотности реакционной смеси на рабочей длине волны в моменты времени 0,  $\tau$  и по окончании реакции,  $\tau$  – время. Относительная ошибка в определении  $K$  и  $k_{эф}$  не превышала 19 и 10% соответственно. Число присоединяемых молекул Pic или PyF ( $n$  в уравнении (1)) определяли по тангенсу угла наклона прямой в координатах  $\lg I - \lg C_L$  [моль/л], где  $I = (A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)$ , порядок реакции по Pic или PyF – из зависимости  $\lg k_{эф}[1/c] - \lg C_L$  [моль/л].



**Рис. 1.** Масс-спектры  $O=Mo(OEt)TTP$  (а),  $[O=Mo(Pic)_2TTP]^+OEt^-$  (б) и  $[O=Mo(PyF)_2TTP]^+OEt^-$  (в). Матрица СНСА.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектр  $O=Mo(OEt)TTP$ , состоящий из единственного пика молекулярного иона без аксиального  $OEt^-$ , представлен на рис. 1 вместе со спектрами продуктов взаимодействия  $O=Mo(OEt)TTP$  с изученными основаниями. Спектры 1б и 1в харак-

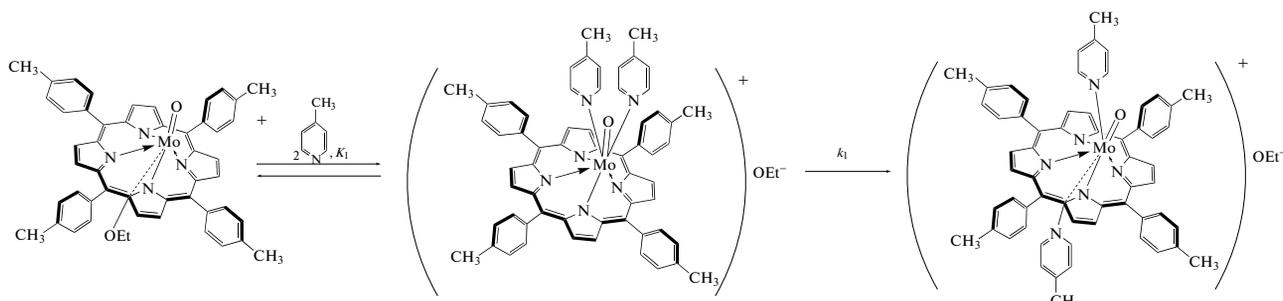
теризуют продукты как комплексы 1 : 2, в которых  $OEt^-$  также ионизирован. Во всех трех случаях молекулярный ион теряет в условиях эксперимента лиганд слабого поля  $OEt^-$ , что типично для аксиально координированных металлопорфиринов [43].

Химическая модификация исходного металлопорфирина  $O=Mo(OEt)TTP$  путем введения в его состав дополнительных молекулярных лигандов сопровождается значительным изменением его электронных свойств, о чем свидетельствуют данные УФ-видимой спектроскопии. ЭСП демонстрируют отчетливый спектральный отклик (рис. 2) на связывание азотистых оснований. Оно сопровождается слабым гипохромным эффектом в области полосы переноса заряда при 453 нм. Q-полосы при 580 и 620 нм смещаются bathochromно до 584 и 629 нм соответственно, но только в случае Pic. На рис. 2–5 и в табл. 1 приведены данные ВЗСТ толуольных растворов  $O=Mo(OEt)TTP$  4-пиколином и пиридилзамещенным фуллеро[60]пирролидином. Согласно этим данным, в реагирующих системах  $O=Mo(OEt)TTP$ –основание имеет место быстро устанавливающееся равновесие и медленный односторонний процесс. Для равновесий по данным рис. 4 определена стехиометрия 1 : 2 ( $O=Mo(OEt)TTP$  : основание) и константы комплексообразования (табл. 1). Для медленных реакций по данным рис. 5 определены порядки реакций, кинетические уравнения (3), (4) и константы скорости (табл. 1). Наличие изобестических точек на концентрационной (рис. 2) и временной (рис. 3) картинах трансформации ЭСП  $O=Mo(OEt)TTP$  доказывает участие в каждом из этих превращений двух окрашенных соединений.

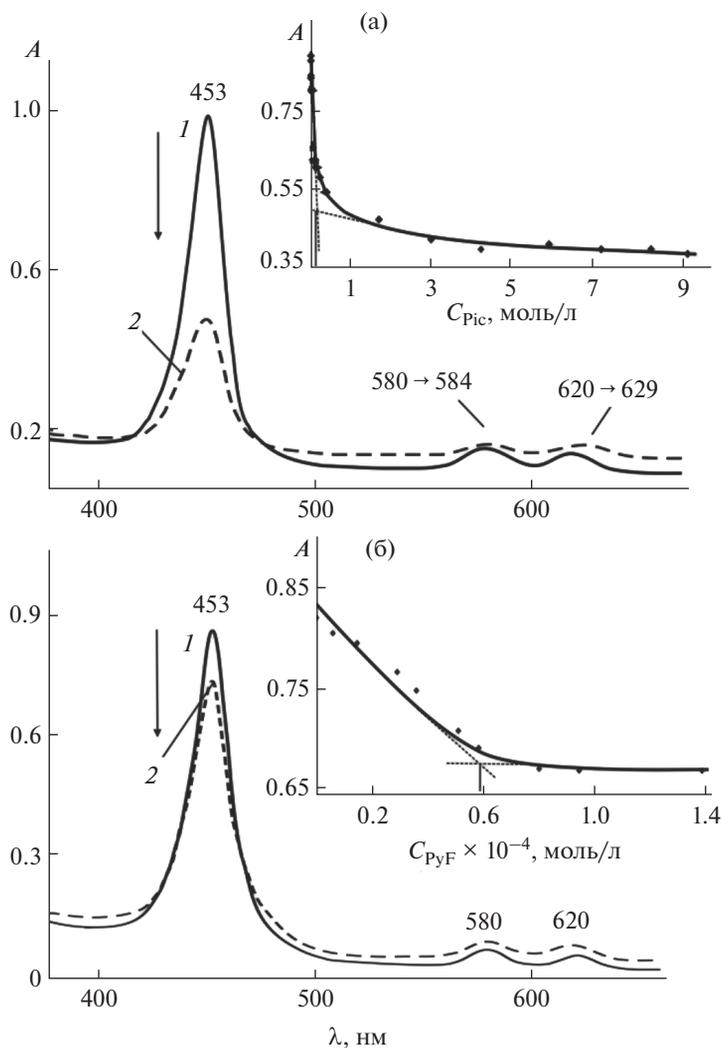
$$-dC/d\tau = C_{[O=Mo(Pic)_2TTP]^+OEt^-} C_{Pic}^0 \quad (3)$$

$$-dC/d\tau = C_{[O=Mo(PyF)_2TTP]^+OEt^-} C_{PyF}^0 \quad (4)$$

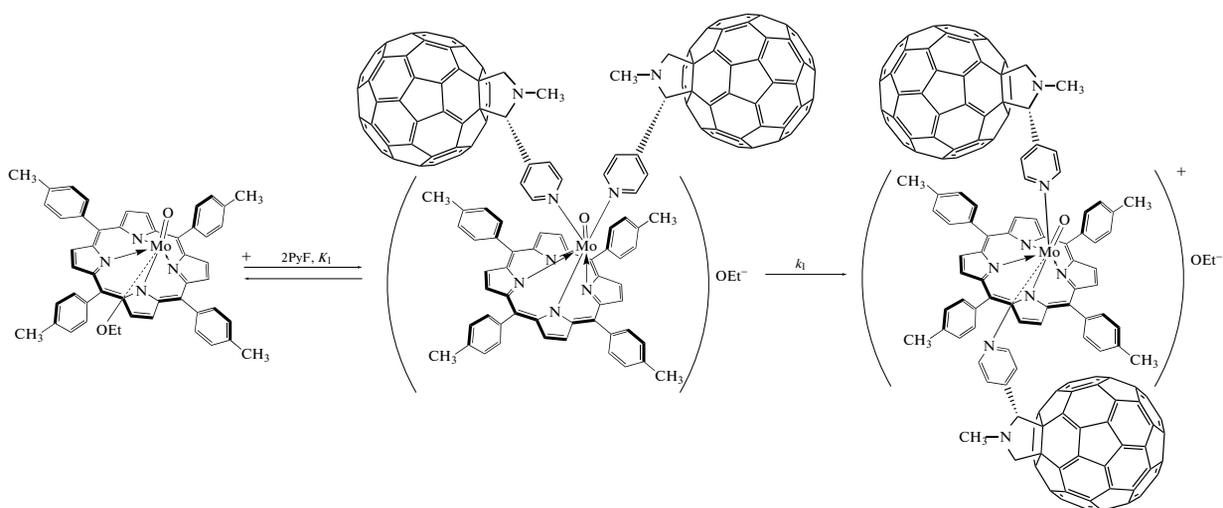
Эти экспериментальные результаты позволяют записать ступенчатые схемы 1 и 2 для реакций, химическое строение продуктов которых (рассмотрено ниже) определено спектральными методами.



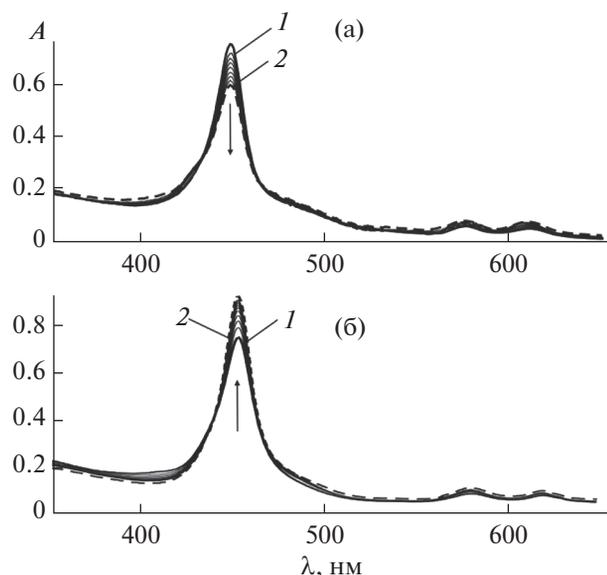
**Схема 1.** Схема простых реакций в ходе взаимодействия  $O=Mo(OEt)TTP$  с Pic.



**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения  $O=Mo(OEt)TTP$  ( $C = 5.90 \times 10^{-6}$  моль/л) с добавками  $Pic$   $3.40 \times 10^{-3}$  (1) и  $9.35$  (2) моль/л (а) и  $O=Mo(OEt)TTP$  ( $C = 2.98 \times 10^{-6}$  моль/л) с добавками  $PyF$   $5.89 \times 10^{-6}$  (1) и  $1.36 \times 10^{-4}$  (2) моль/л (б) в толуоле. На вставках представлены соответствующие кривые титрования.



**Схема 2.** Схема простых реакций в ходе взаимодействия  $O=Mo(OEt)TTP$  с  $PyF$ .

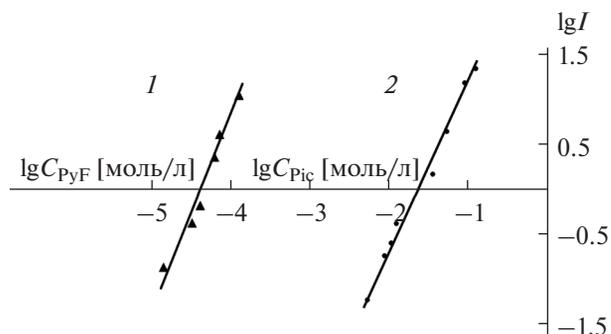


**Рис. 3.** Электронные спектры поглощения  $O=Mo(OEt)TPP$  ( $C = 5.90 \times 10^{-6}$  моль/л) с добавкой  $Pic$   $1.53 \times 10^{-1}$  моль/л при  $\tau = 0$  (1) и через 24 ч (2) (а) и  $O=Mo(OEt)TPP$  ( $C = 2.98 \times 10^{-6}$  моль/л) с добавкой  $PyF$   $4.44 \times 10^{-5}$  моль/л при  $\tau = 0$  (1) и через 24 ч (2) (б) в толуоле. Остальные линии соответствуют промежуточным моментам времени.

На основании данных по титрованию по уравнению (5) определен относительный оптический отклик [44]  $O=Mo(OEt)TPP$  на присутствие  $Pic$  в растворе и нижний предел определения последнего (табл. 1):

$$A_{\text{опт}} = (A_0 - A_{\infty})/A_0. \quad (5)$$

Расшифровка обозначений  $A_0$  и  $A_{\infty}$  дана в Расчетной части.



**Рис. 4.** Зависимость  $\lg((A_p - A_0)/(A_{\infty} - A_p)) - \lg C_L$  [моль/л] для реакций  $O=Mo(OEt)TPP$  с  $PyF$  (1) и  $Pic$  (2) в толуоле при 298 К ( $R^2 = 0.9783$  (1),  $0.9907$  (2)).

Образцы  $[O=Mo(Pic)_2TPP]^+OEt^-$  и  $[O=Mo(PyF)_2TPP]^+OEt^-$  для ИК-измерений получены вакуумной отгонкой толуола из смеси состава, соответствующего точке эквивалентности при титровании (рис. 2), когда весь исходный  $O=Mo(OEt)TPP$  оттитрован. Спектр  $O=Mo(OEt)TPP$  в области “валентных колебаний” подвергается незначительным изменениям лишь в случае связывания  $PyF$  (рис. 6, кривая  $\theta$ ). Заметен низкочастотный сдвиг сигналов  $\nu(C-H)$  колебаний бензольных колец от 2951 и 2923 до 2948 и 2921  $cm^{-1}$ . Более существенно изменяется область “отпечатков пальцев” (рис. 6, кривые  $\delta$  и  $\theta$ ), указывая на изменение геометрической структуры порфиринового макроцикла при координации оснований. В области 1400–650  $cm^{-1}$  наблюдается значительное уменьшение относительной интенсивности пика скелетных колебаний макроцикла в  $[O=Mo(Pic)_2TPP]^+OEt^-$  и

**Таблица 1.** Константы равновесия и скорости ( $K$  и  $k$ ), число реагирующих молекул N-оснований ( $m$ ), порядок по основанию ( $n$ ), относительный оптический отклик  $A_{\text{опт}}$  и минимальный предел обнаружения  $C_{\text{мин}}$  для систем молибден(V)порфиринов–N-основание–толуол

MP–N-основание	$K$ , л/моль	$m$	$k$ , 1/с	$n$	$A_{\text{опт}}$	$C_{\text{мин}}$ , моль/л
$O=Mo(OEt)TPP-Pic$	$K_1 = 9.48 \times 10^2$ <sup>a</sup>	1.92	$3.22 \times 10^{-5}$	0	0.36	0.0085
$O=Mo(OEt)TPP-PyF$	$K_1 = 2.27 \times 10^6$ <sup>a</sup>	2.21	$3.78 \times 10^{-4}$	0	0.28	0.00006
$O=Mo(OEt)TPP-Py$ [36]	$K_1 = 3.78 \times 10^2$ $K_2 = 10$	1.14 0.93			0.20 0.14	0.002 0.165
$O=Mo(OEt)TPP-Py_3F$ [36]	$K_1 = 4.56 \times 10^7$ <sup>a</sup>	1.75	$4.70 \times 10^{-2}$	0	0.24	0.00008
$O=Mo(OH)TPP-Py^{\delta}$ [53]	$K_1 = 9100$ $K_2 = 39.3$ $K_3 = 1.0$	1 1 1	$5.25$ <sup>e</sup> $1.83 \times 10^{-2}$ <sup>e</sup> $1.19 \times 10^{-3}$ <sup>e</sup>	0.96 0.83 1.03	0.13 0.10 0.87	0.0000083 0.00083 0.129

<sup>a</sup> л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>. <sup>b</sup>  $A_{\text{опт}}$  и  $C_{\text{мин}}$  для диапазонов концентраций  $Py$   $8.27 \times 10^{-6}$ – $8.27 \times 10^{-4}$ ,  $8.27 \times 10^{-4}$ – $0.129$ ,  $0.129$ – $1.16$  моль/л.  
<sup>e</sup> л/(моль с).

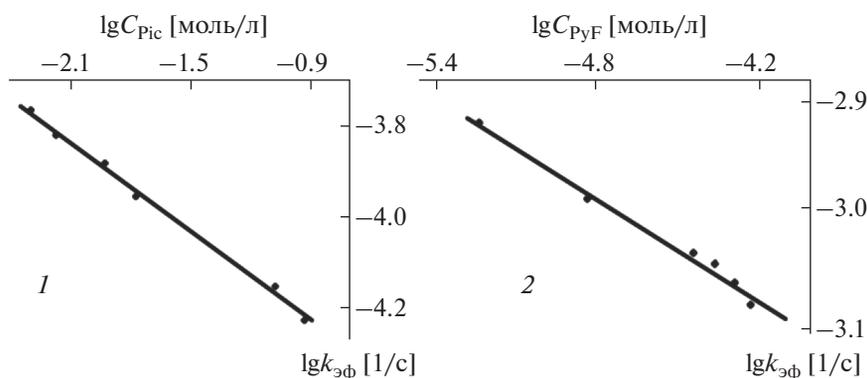


Рис. 5. Зависимость  $\lg k_{эф} [1/c] - \lg C_L [моль/л]$  для реакции  $O=Mo(OEt)TTP$  с Pic (1) и PyF (2) в толуоле при 298 К ( $R^2 = 0.99959$  (1),  $0.9852$  (2)).

$[O=Mo(PyF)_2TTP]^+OEt^-$  при  $1018\text{ см}^{-1}$  и высокочастотный сдвиг  $\nu(C=N)$  и  $\gamma(C-H)$ ,  $\delta(C-H)$  бензольных и пиррольных колец. В спектре  $[O=Mo(PyF)_2TTP]^+OEt^-$  уменьшена относительная интенсивность сигнала  $\nu(Mo=O)$  и его максимум смещен от  $948$  до  $940\text{ см}^{-1}$  в спектре  $O=Mo(OEt)TTP$  (рис. 6а). Новые сигналы, отвечающие колебаниям координированных Pic и PyF, представлены в табл. 2.

На рис. 7 представлены спектры  $^1H$  ЯМР  $O=Mo(OEt)TTP$  и его комплексов с основаниями, полученных добавлением Pic или PyF в концентрации, соответствующей точке эквивалентности при титровании, к растворам исходного  $O=Mo(OEt)TTP$  в  $CDCl_3$ . Образование комплексов с молекулами оснований сопровождается появлением в спектрах новых сигналов, характерных для протонов координированных Pic и PyF (рис. 7б и 7в). В спектре  $O=Mo(OEt)TTP$  в слабых полях регистрируются синглетные уширенные сигналы протонов макроцикла, указывающие на парамагнитную природу  $O=Mo(OEt)TTP$ . В случае комплексов с основаниями регистрируются мультиплетные сигналы протонов мезо-заместителей, сдвинутые относительно спектра  $O=Mo(OEt)TTP$  в сильное поле, что указывает на уменьшение дезэкранирования этих протонов из-за понижения кольцевого тока в макроцикле. Сигнал протонов  $-CH_3$ -группы мезо-заместителей проявляется при  $2.77$  ( $2.76$ ) м.д. в виде синглета, уширенного синглета и мультиплета для  $O=Mo(OEt)TTP$ , его комплекса с Pic и PyF соответственно. Сигналы, характерные для группы  $OEt^-$ , сдвинуты в слабое поле относительно аналогичных сигналов  $O=Mo(OEt)TTP$ , особенно в случае комплекса с Pic. Уменьшение экранирования кольцевым током макроцикла согласуется с внешнециклическим расположением  $OEt^-$  в комплексах  $O=Mo(OEt)TTP$  с основаниями.

Известно, что порфириновые комплексы оксо-молибдена(V) проявляют высокую сенсорную активность относительно VOCs, к которым относятся пиридин, пиперидин и пиколин [42, 45]. Отчетливый спектральный (в нашем случае ЭСП)

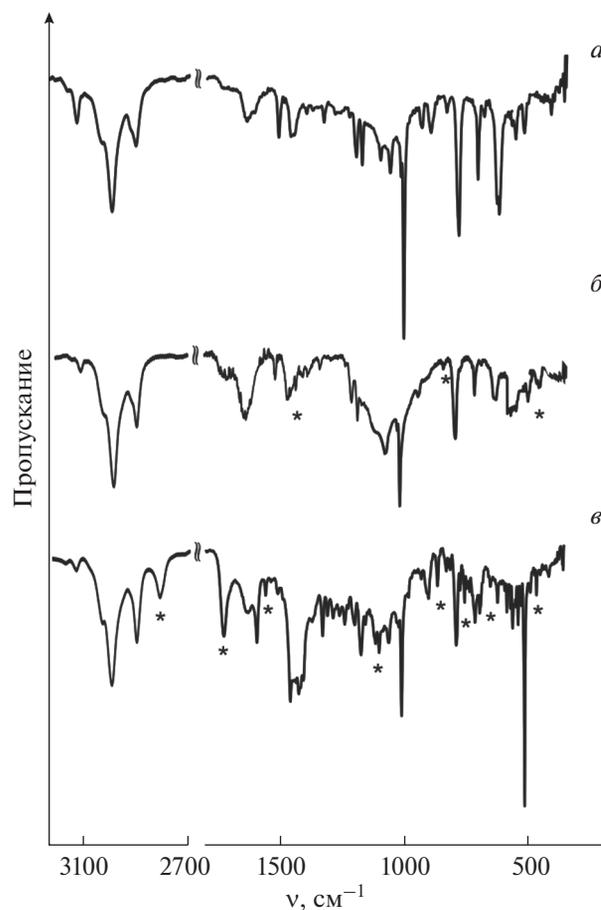


Рис. 6. ИК-спектры  $O=Mo(OEt)TTP$  (а),  $[O=Mo(Pic)_2TTP]^+OEt^-$  (б) и  $[O=Mo(PyF)_2TTP]^+OEt^-$  (в) в таблетках KBr.

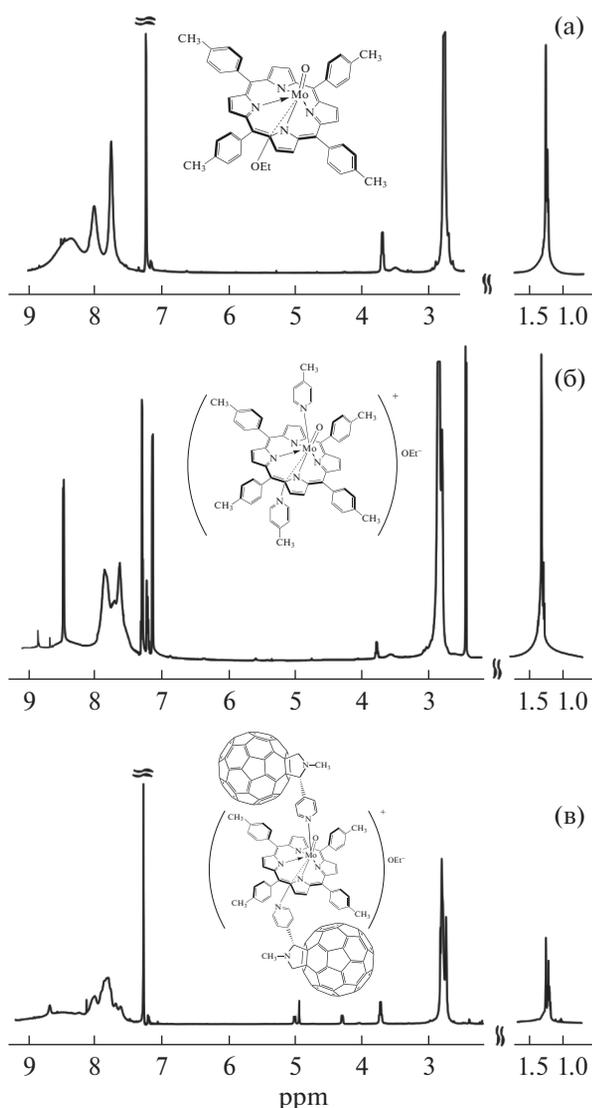
**Таблица 2.** Частоты сигналов координированных Pic и PyF в ИК-спектрах комплексов O=Mo(OEt)TTP с основаниями

Аксиальный комплекс	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
$[\text{O}=\text{Mo}(\text{Pic})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$	1431, 848, 476
$[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyF})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$	2784, 1728, 876

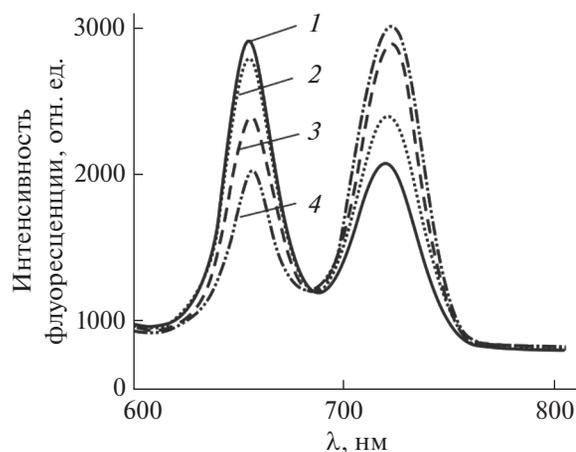
отклик на связывание определяемого основания комплексом O=Mo(OEt)TTP (рис. 2а), наличие свободных координационных мест на металлическом центре, а также природа первой стадии реакции с основанием (уравнение (3)) в виде быст-

ро устанавливающегося равновесия подтверждают хемосенсорную активность O=Mo(OEt)TTP в отношении Pic. Минимальный предел определения концентрации Pic ( $C_{\text{мин}}$ ), найденный в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [46, 47] как абсцисса в точке пересечения линейных участков калибровочной кривой  $A-f(C_{\text{Pic}})$ , составляет  $8.5 \times 10^{-3}$  моль/л. В случае Py  $C_{\text{им}} = 2.0 \times 10^{-3}$  моль/л [36]. Исходя из значений  $A_{\text{опт}}$  (табл. 2) следует, что O=Mo(OEt)TTP более чувствителен к присутствию в растворе Pic ( $A_{\text{опт}} = 0.36$ ), чем Py ( $A_{\text{опт}} = 0.20$ ).

Анализ литературных данных по порфириин-фуллереновым координационным системам [48–52] показывает, что  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyF})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$  представляет собой донорно-акцепторную пару, в которой макроцикл функционирует как донор электронной плотности (электрона), а фуллереновый фрагмент – как акцептор. Спектр флуоресценции O=Mo(OEt)TTP оказался чувствительным к образованию такой донорно-акцепторной пары. Комплекс реагирует на присутствие PyF уменьшением интенсивности флуоресценции более чем на 35% в диапазоне концентраций основания от 0 до  $1.36 \times 10^{-4}$  моль/л. Возможно, тушение флуоресценции O=Mo(OEt)TTP в составе донорно-акцепторной пары  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyF})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$  является следствием внутримолекулярного переноса возбужденного электрона с молекулярной орбитали макроцикла.



**Рис. 7.** Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР в  $\text{CDCl}_3$  O=Mo(OEt)TTP (а), продукта его реакции с Pic,  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Pic})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$  (б), продукта его реакции с PyF,  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyF})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$  (в).



**Рис. 8.** Спектры флуоресценции в толуоле O=Mo(OEt)TTP ( $\lambda_{\text{exc}} = 410$  нм,  $C = 2.98 \times 10^{-6}$  моль/л) и равновесных порфириин-фуллереновых смесей с концентрацией PyF 0 (1),  $3.68 \times 10^{-6}$  (2),  $1.48 \times 10^{-5}$  (3) и  $1.36 \times 10^{-4}$  моль/л (4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продуктом реакции  $\text{H}_2\text{TTP}$  с  $\text{MoO}_3$  в кипящем феноле является оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этоксимолибден(V), химическое строение которого подтверждается данными представленных спектральных методов. Согласно данным ВЗСТ в толуоле, в контролируемых условиях ( $C_{\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}}$ ,  $C_{\text{основание}}$ ,  $\lambda_{\text{раб}}$ , температура, время)  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$  образует устойчивые аксиальные комплексы с 4-пиколином ( $K = 9.48 \times 10^2 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ ) и N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином ( $K = 2.27 \times 10^6 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ ) состава  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Pic})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$  и  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyF})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$ . Реакция протекает ступенчато, как быстро устанавливающееся равновесие координации молекул оснований и медленная внутримолекулярная перегруппировка аксиальных лигандов. Химическое строение продуктов реакций согласуется с данными, полученными методами УФ-, видимой и ИК-спектроскопии,  $^1\text{H}$  ЯМР, масс-спектрометрии и флуоресценции. Хемосенсорные характеристики  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$ ,  $A_{\text{опт}}$ ,  $C_{\text{мин}}$  и свойство гашения его флуоресценции в составе комплекса с  $\text{PyF}$  позволяют рекомендовать его для использования при создании эффективных хемосенсоров VOCs.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в рамках Программы государственных академий наук (№ 122040500043-7) и при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области (синтез фуллеро[60]пирролидина) в рамках научного проекта № 20-43-370002 на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Srivastava T.S., Fleischer E.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 18. P. 5518. <https://doi.org/10.1021/ja00721a039>
2. *Ledon H.J., Bonnet M.C., Brigandat Y., Varescon F.* // Inorg. Chem. 1980. V. 19. № 11. P. 3488. <https://doi.org/10.1021/ic50213a05>
3. *Ledon H.J.* // Inorg. Chim. Acta. 1978. V. 31. P. L393.
4. *Taira Imamura, Tetsuya Tanaka, Masatoshi Fujimoto* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 7. P. 1038. <https://doi.org/10.1021/ic00201a016>
5. *Tharcis Diebold, Bernard Chevrier, Raymond Weiss* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 5. P. 1193. <https://doi.org/10.1021/ic50195a004>
6. *Ju Chang Kim, William S. Rees, Jr., Virgil L. Goedken* // Inorg. Chem. 1995. V. 34. № 9. P. 2483. <https://doi.org/10.1021/ic00113a037>
7. *Matsuda Y., Murakami Y.* // Coord. Chem. Rev. 1988. V. 92. P. 157.
8. *Douvas A.M., Argitis P., Maldotti A., Coutsolelos A.G.* // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 3427. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.06.027>
9. *Atsutoshi Yokoyama, Takahiko Kojima, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 23. P. 11190. <https://doi.org/10.1021/ic1019586>
10. *Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д.* // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. № 4. С. 969.
11. *Goutam Nandi, Sabyasachi Sarkar* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 11. P. 6412. <https://doi.org/10.1021/ic3008377>
12. *Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д.* // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 3. С. 626.
13. *Junichi Tachibana, Taira Imamura, Yoichi Sasaki* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. P. 1436. <https://doi.org/10.1039/C39930001436>
14. *Kadish K.M., Chang D., Malinski T., Ledon H.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 24. P. 3490. <https://doi.org/10.1021/ic00166a002>
15. *Ledon H., Varescon F., Malinski T., Kadish K.M.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. № 3. P. 261. <https://doi.org/10.1021/ic00171a001>
16. *Mikio Hoshino, Yasuhiro Iimura, Shiro Konishi* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 1. P. 179. <https://doi.org/10.1021/j100180a035>
17. *Basu P., Raitsimring A.M., Enemark J.H., Walker F.A.* // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 6. P. 1088. <https://doi.org/10.1021/ic960945a>
18. *Weber L., Haufe G., Rehobek D., Hennig H.* // J. Mol. Catal. 1990. V. 60. P. 267.
19. *Malinski T., Hanley P.M., Kadish M.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 18. P. 3229. <https://doi.org/10.1021/ic00238a028>
20. *Matsuda Y., Yamada S., Murakami Y.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 7. P. 2239. <https://doi.org/10.1021/ic50221a060>
21. *Manisha Nayak, Panisha Nayak, Kasturi Sahu, Sanjib Kar.* // J. Org. Chem. 2020. V. 85. P. 11654. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01146>
22. *Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1732. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120151>
23. *Mikhaylov M.A., Sukhikh T.S., Sheven D.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 8. P. 560. [*Мухайлов М.А., Сухих Т.С., Шевель Д.Г. и др.*] // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 8. С. 499. <https://doi.org/10.31857/S0132344X2108003X>
24. *Dashti Rahmatabadia F., Ranjineh Khojasteha R., Kabiri Farda H., Tadayon F.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 1317. <https://doi.org/10.1134/S1070363220070191>

25. Michael J. van Stipdonk, Partha Basu, Sara A. Dille, John K. Gibson. // *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118. № 29. P. 5407.  
<https://doi.org/10.1021/jp503222v>
26. Mahuya Banerjee, Sabyasachi Ta, Milan Ghosh et al. // *ACS Omega*. 2019. V. 4. P. 10877.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00377>
27. Jing Yang, Benjamin Mogesa, Partha Basu, Martin L. Kirk // *Inorg. Chem*. 2016. V. 55. № 2. P. 785.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02252>
28. Yubin Ding, Wei-Hong Zhu, Yongshu Xie // *Chem. Rev*. 2017. V. 117. P. 2203.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00021>
29. Joana Krämer, Rui Kang, Laura M. Grimm et al. // *Chem. Rev*. 2022. V. 122. P. 3459.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00746>
30. Giulia Ognibene, Chiara M.A. Gangemi, Alessandro D'Urso et al. // *ACS Omega*. 2018. V. 3. P. 7182.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00284>
31. Motorina E.V., Lomova T.N. // *Russ. J. Inorg. Chem*. 2010. V. 55. № 5. P. 727. [Моторина Е.В., Ломова Т.Н. // *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 5. С. 781.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610050116>
32. Motorina E.V., Lomova T.N. // *Russ. J. Gen. Chem*. 2010. V. 80. № 4. P. 842. [Моторина Е.В., Ломова Т.Н. // *Журн. общ. химии*. 2010. Т. 80. № 4. С. 681.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070363210040274>
33. Motorina E.V., Lomova T.N. // *Russ. J. Gen. Chem*. 2013. V. 83. № 7. P. 1435. [Моторина Е.В., Ломова Т.Н. // *Журн. общ. химии*. 2013. Т. 83. № 7. С. 1187.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070363213070220>
34. Motorina E.V., Mozhzhukhina E.G., Lomova T.N. // *J. Struct. Chem*. 2018. V. 59. № 8. P. 1880. [Моторина Е.В., Можжухина Е.Г., Ломова Т.Н. // *Журн. структур. химии*. 2018. Т. 59. № 8. С. 1942.]  
<https://doi.org/10.26902/JSC20180816>  
<https://doi.org/10.1134/S0022476618080164>
35. Моторина Е.В., Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г., Груздев М.С. // *Журн. неорганической химии*. 2019. Т. 64. № 12. С. 1294.
36. Lomova T.N., Motorina E.V., Mozhzhukhina E.G., Gruzdev M.S. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2020. A–I.  
<https://doi.org/10.1142/S1088424620500406>
37. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н. // *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 11. С. 1432.
38. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. № 7. P. 4010.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11661>
39. Prato M., Maggini M., Giacometti C. et al. // *Tetrahedron*. 1996. V. 52. P. 5221.  
[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(96\)00126-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00126-3)
40. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N. // *Tetrahedron*. 2015. V. 71. № 38. P. 6659.
41. Ломова Т.Н. Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов) / Под ред. Цивадзе А.Ю. М.: Проспект, 2011.
42. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O. et al. // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 153. P. 225.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.023>
43. Ломова Т.Н. Аксиально координированные металлопорфирины в науке и практике. М.: Красанд, 2018.
44. Spadavecchia J., Ciccerella G., Rella R. // *Sens. Actuators, B*. 2005. V. 106. P. 212.
45. Моторина Е.В., Ломова Т.Н. // *Журн. общ. химии*. 2013. Т. 83. № 7. С. 1187. Motorina E.V., Lomova T.N. // *Russ. J. Gen. Chem*. 2013. V. 83. № 7. P. 1435.
46. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии / Под ред. Шеховцовой Т.Н. М., 2017.
47. Электронный ресурс // Предел обнаружения, предел определения и границы определяемых содержаний. [https://studref.com/504076/matematika\\_himiya\\_fizik/predel\\_obnaruzheniya\\_predel\\_opredeleniya\\_graniny\\_opredelyaemyh\\_soderzhaniy](https://studref.com/504076/matematika_himiya_fizik/predel_obnaruzheniya_predel_opredeleniya_graniny_opredelyaemyh_soderzhaniy) (дата обращения 04.04.2022).
48. Lomova T.N. // *Appl. Organomet. Chem*. 2021. P. e6254.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.6254>
49. Bucher L., Desbois N., Harvey P. et al. // *Solar RRL*. 2017. V. 1. P. 1700127.2.
50. Huang Y., Li L., Peng X. et al. // *J. Mater. Chem*. 2012. V. 22. P. 21841.
51. Higashino T., Yamada T., Yamamoto M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2016. V. 55. P. 629.
52. Poddutoori P.K., Kandrashkin Yu.E., Obondi C.O. et al. // *Chem. Chem. Phys*. 2018. V. 20. P. 28223.
53. Типугина М.Ю., Ломова Т.Н., Моторина Е.В. // *Кoord. химия*. 2005. Т. 31. № 5. С. 380.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

СПИНЗАВИСЯЩИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛАСТЕРОВ  
 $\text{Fe}_2\text{O}_n$  С МОЛЕКУЛАМИ  $\text{H}_2$  И  $\text{O}_2$ © 2022 г. К. В. Боженко<sup>а, \*</sup>, А. Н. Утенышев<sup>а</sup>, Л. Г. Гуцев<sup>а</sup>, С. М. Алдошин<sup>а</sup>, Г. Л. Гуцев<sup>б</sup><sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН, пр-т академика Н.Н. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия<sup>б</sup>Факультет физики, Флоридский университет А&М, Таллахасси, Флорида, 32307 США

\*e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.07.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Расчеты геометрической и электронной структуры кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  и продуктов взаимодействия кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  с  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в газовой фазе выполнены методом теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента с использованием triple- $\zeta$  базиса. Найдены закономерности изменений энергий связи  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в продуктах реакций  $\text{Fe}_2\text{O}_{2n+1} + \text{O}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_{2n+1} + \text{H}_2$  ( $n = 0-2$ ). Согласно результатам расчетов, исходный полный спиновый магнитный момент в реакции и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2$  не сохраняется, и антиферромагнитные состояния реагентов трансформируются в ферромагнитное состояние продукта реакции. Наоборот, присоединение  $\text{H}_2$  к  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  (триплет) ведет к синглетному основному состоянию  $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_2$ . Рассчитанные активационные барьеры реакций  $\text{Fe}_2\text{O}_{2n+1} + \text{H}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_{2n+1} + \text{O}_2$  сравнительно малы и не превосходят 33 ккал/моль при всех значениях  $2n + 1 = 1, 3$  и  $5$ .

**Ключевые слова:** кластеры оксидов железа, теория функционала плотности, барьеры реакций

DOI: 10.31857/S0044457X22601109

## ВВЕДЕНИЕ

Суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа, используемые в такой области медицины, как тераностика, представляют большой интерес, поскольку они нетоксичны для человека и могут использоваться для адресной доставки противораковых препаратов [1]. Наночастицы соединяются соответствующими линкерами с антигенами, которые восприимчивы к специфическим клеткам, после чего их движение в потоке крови может управляться магнитным полем. В настоящее время взаимодействие суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа с окружающей средой мало изучено из-за сложности моделирования их магнитных свойств.

Адсорбция молекул на поверхности наночастицы может приводить к заметному изменению ее полного магнитного момента. Особый интерес представляют наночастицы оксидов переходных металлов, которые не имеют магнитного момента в основном состоянии и приобретают его при взаимодействии с определенными молекулами. Интересны наночастицы оксидов переходных металлов, которые изменяют магнитный момент при взаимодействии с определенными молекулами. Они также могут служить в качестве сенсоров для обнаружения данных молекул.

Поскольку оксиды переходных металлов играют важную роль в различных биохимических, каталитических и технологических процессах, они являются предметом многочисленных исследований [2–5]. Теоретические исследования в основном проведены для сравнительно небольших кластеров оксидов железа, имеющих стехиометрический [6–9] или нестехиометрический [10–17] состав. В частности, в работе [18] изучена хемосорбция  $\text{O}_2$  на малых кластерах оксидов железа, а работа [19] посвящена исследованию реакционной способности  $\text{Fe}_2\text{O}_{4-6}^+$  по отношению к  $\text{N}_2$ . В [20, 21] найдено, что СО может окисляться наночастицами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в отсутствие  $\text{O}_2$ , а результаты расчетов реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с СО позволили понять механизмы реакции окисления СО до  $\text{CO}_2$  [22].

В настоящей работе исследованы геометрическая и электронная структуры кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  в различных спиновых состояниях и продуктов их взаимодействия с молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в газовой фазе. Расчеты проведены методом теории функционала плотности с использованием сравнительно большого базисного набора атомных функций. Определены геометрические структуры и спиновые мультиплетности основных энергетических состояний рассмотренных

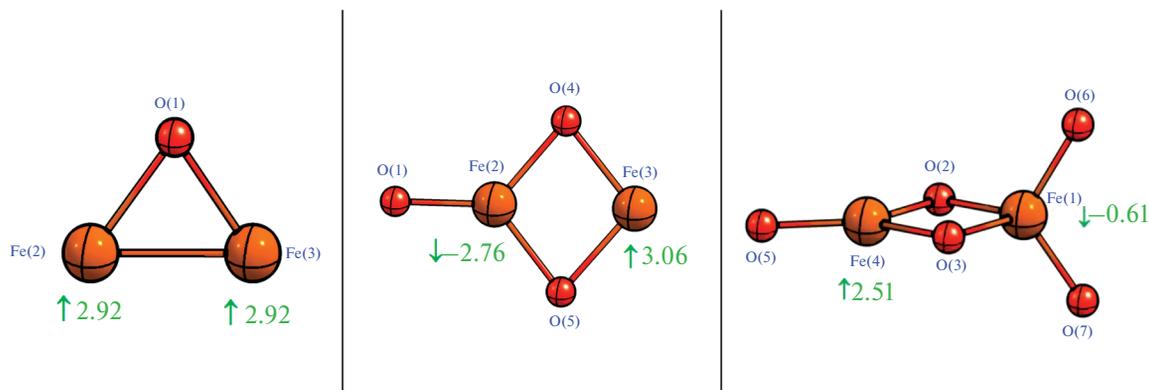


Рис. 1. Геометрии и локальные полные спиновые моменты основных состояний кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}$  ( $2S + 1 = 7$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $2S + 1 = 1$ ) и  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  ( $2S + 1 = 3$ ).

систем. Определена зависимость энергий взаимодействия молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  от количества атомов кислорода в исходном кластере оксида железа.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (DFT-GGA) в программе GAUSSIAN-09 [23] с использованием базиса 6-311+G\* [24]. В качестве обменно-корреляционного функционала выбран функционал BPW91, состоящий из обмена по Беке [25] и корреляции по Пердюю–Вангу [26]. Выбор этого функционала и базиса сделан на основе предыдущей оценки их эффективности в расчетах монооксидов 3d-металлов MO [27, 28] и диоксидов  $\text{MO}_2$  ( $M = \text{Sc}–\text{Zn}$ ) [29], где было найдено хорошее согласие между экспериментальными данными и результатами расчетов другими методами, учитывающими энергию электронной корреляции. Результаты расчетов в приближении BPW91/6-311+G\* для

$\text{Fe}_n\text{O}^-$  ( $n = 2–6$ ) [30] и  $(\text{FeO})_n$  ( $n = 2–8$ ) [9] также хорошо воспроизводят экспериментальные данные. Следует отметить, что расчеты методом BPW91 надежно воспроизводят результаты расчетов методом CCSD(T) для кластеров  $(\text{TiO}_2)_n$  [31],  $(\text{CrO}_3)_n$  [32] и  $\text{FeO}_2$  [33]. Рассчитанные методом BPW91 энергии атомизации и энергии связи кластеров  $(\text{MO}_3)_n$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}$  и  $\text{W}$ ;  $n = 1–4$ ) [34] оказались точнее результатов, полученных с использованием других теорий функционала плотности [35, 36].

Логика поиска основных состояний кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  и соединений, образующихся после их взаимодействия с  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , заключалась в следующем. Для каждого кластера генерировали вероятные геометрические структуры и выполняли полную оптимизацию состояний с этими геометриями для всех возможных значений спиновой мультиплетности. Состояние с наименьшей полной энергией принимали за основное для данного кластера. Локальные полные спиновые моменты на атомах рассчитывали с использованием базиса натуральных атомных орбиталей, реализованного в NBO программе [37].

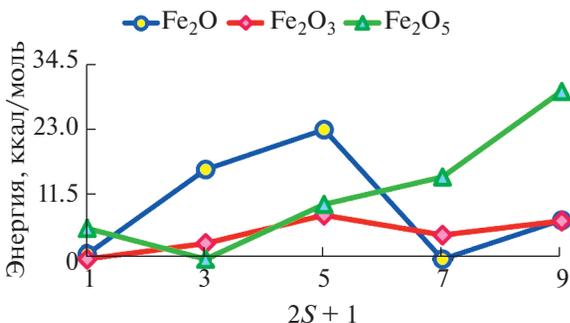


Рис. 2. Полные энергии (ккал/моль) кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  как функции спиновой мультиплетности  $2S + 1$ . Полные энергии даны по отношению к полным энергиям основных состояний соответствующих кластеров.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрические структуры и спиновые мультиплетности основных состояний кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ , полученные в предыдущей работе [38], приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Отметим, что экспериментальная оценка связи атомов кислорода находится в пределах 103.8–126.8 ккал/моль [39].

Как видно из рис. 1, основное состояние  $\text{Fe}_2\text{O}$  является септетом, однако синглетное антиферромагнитное состояние выше по энергии всего лишь на 0.69 ккал/моль (рис. 2). Расчеты с большим базисом не изменили порядка следования состояний  $\text{Fe}_2\text{O}$  с  $2S + 1 = 1$  и  $2S + 1 = 7$ . Близость

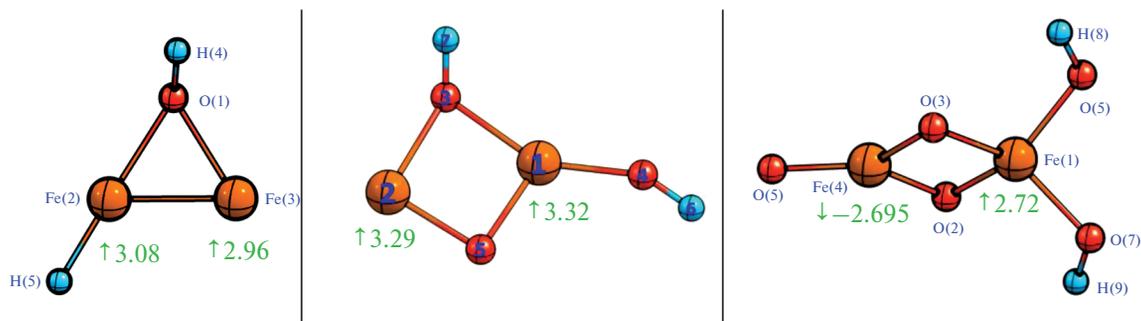


Рис. 3. Геометрии основных состояний продуктов взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_n$  с молекулой  $\text{H}_2$ :  $\text{Fe}_2\text{OH}_2$  ( $2S + 1 = 7$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2$  ( $2S + 1 = 7$ ) и  $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_2$  ( $2S + 1 = 1$ ).

по энергии этих состояний может быть связана со сверхобменом между атомами железа посредством мостикового атома кислорода. Основное состояние  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  является антиферромагнитным синглетом, тогда как основным состоянием кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  является триплетное ферромагнитное состояние. Таким образом, добавление атомов кислорода к молекуле  $\text{Fe}_2$ , основное состояние которой является ферромагнитным септетом  ${}^7\Delta_u$ , гасит полный спиновый момент основного состояния  $S = 3$  полностью в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и до  $S = 1$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ , тогда как добавление единственного атома кислорода к  $\text{Fe}_2$  не ведет к изменению этого момента.

В триплетном состоянии кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  локальный полный спиновый момент атома железа  $\text{Fe}(1)$ , который координирован четырьмя атомами кислорода, равен  $-0.61$  магнетона Бора ( $\mu_B$ ) и направлен антипараллельно локальному полному спиновому моменту на атоме  $\text{Fe}(4)$ , равному  $2.51 \mu_B$  (рис. 1). Это различие в величине спиновых моментов можно объяснить различной координацией атомами кислорода. Действительно, в кластере  $\text{Fe}_2\text{O}$  атомы железа координированы единственным атомом кислорода, и локальные полные спиновые моменты атомов железа одинаковы по величине. В кластере  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  атомы железа  $\text{Fe}(2)$  и  $\text{Fe}(3)$  координированы двумя и тремя атомами кислорода, соответственно, и различие в их магнитных моментах составляет  $0.3 \mu_B$ . Увеличение координации атомов железа тремя и четырьмя атомами ведет к различию в магнитных моментах в  $1.9 \mu_B$ .

Как видно из рис. 2, синглетное антиферромагнитное состояние кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ниже по полной энергии ферромагнитного триплетного и ферромагнитного септетного состояний этого кластера всего на 2.8 и 4.1 ккал/моль соответственно.

Геометрические структуры, отвечающие основным состояниям продуктов взаимодействия

кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  с двухатомными молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  с  $\text{O}_2$  в газовой фазе, приведены на рис. 3 и 4. Отметим, что геометрия основного состояния кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  содержит фрагмент  $\text{O}_2$ , что отличает продукт взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  с  $\text{O}_2$  от остальных рассмотренных продуктов взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с молекулой  $\text{O}_2$ , а также всех продуктов взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  с молекулой  $\text{H}_2$ . Симметричная геометрическая структура полученного основного состояния  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  отличается от геометрии этого кластера, полученной в [40]. Синглетное состояние с геометрией из [40], оптимизированное с использованием метода BPW91/6-311+G\*, оказалось больше по полной энергии на 23.7 ккал/моль, чем состояние со структурой, представленной на рис. 4.

Полные энергии основных состояний  $\text{Fe}_2\text{OH}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_2$  приведены на рис. 5 как функции спиновой мультиплетности.

С целью нахождения путей реакций ведущих к диссоциации молекул водорода и кислорода на кластерах оксида железа использовали процедуру градиентного поиска переходных состояний, реализованную в Gaussian-09 с последующим при-

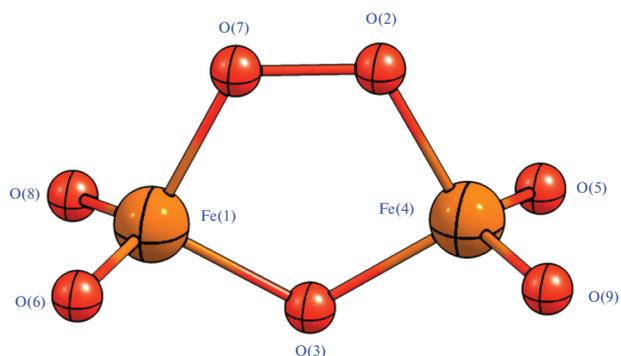
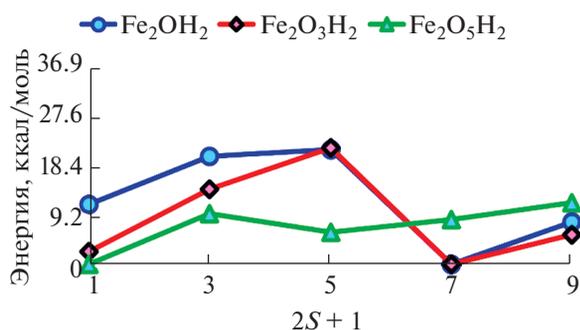


Рис. 4. Геометрия основного состояния кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  ( $2S + 1 = 1$ ) являющегося продукта взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  ( $2S + 1 = 3$ ) с молекулой  $\text{O}_2$ .

**Таблица 1.** Энергии связи (ккал/моль) молекул  $H_2$  и  $O_2$  с оксидами железа в основных состояниях продуктов реакций  $Fe_2O_{2n+1} + O_2$  и  $Fe_2O_{2n+1} + H_2$  ( $n = 0-2$ )

Параметр	$Fe_2O_{2n+1}O_2$			$Fe_2O_{2n+1}H_2$		
	1	1	1	7	1	1
$2S + 1$	1	1	1	7	1	1
Энергия	111.4	68.2	11.0	11.9	35.7	38.6

менением процедуры IRC, которая позволяет определить исходное и конечное состояния, переход между которыми осуществляется через данное переходное состояние.



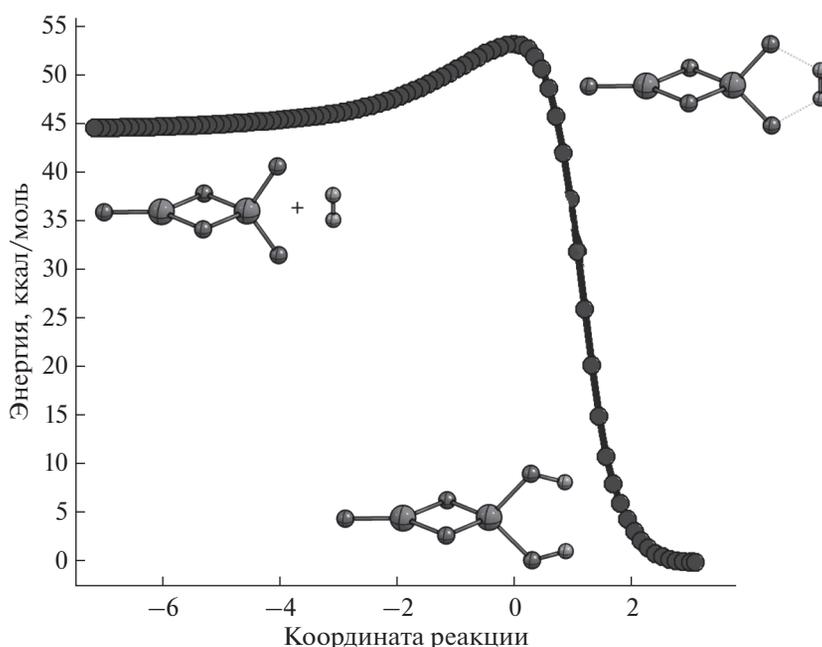
**Рис. 5.** Полные энергии (ккал/моль) продуктов взаимодействия  $Fe_2O_n$  с молекулой  $H_2$  как функции спиновой мультиплетности. Полные энергии даны по отношению к полным энергиям основных состояний соответствующих кластеров.

Для реакции  $Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow Fe_2O_3H_2$  наблюдается переход от антиферромагнитного синглетного состояния реагента к ферромагнитному состоянию продукта. Полный спиновый магнитный момент продукта этой реакции равен  $6 \mu_B$ , тогда как сумма полных спиновых магнитных моментов основных состояний реагентов  $Fe_2O_3$  и  $H_2$  равна нулю. Таким образом, эта реакция ведет к кардинальному изменению полного спинового момента реагентов.

В реакции  $Fe_2O_5 + H_2 \rightarrow Fe_2O_5H_2$ , наоборот, присоединение  $H_2$  ( $2S + 1 = 1$ ) к  $Fe_2O_5$  ( $2S + 1 = 3$ ) ведет к синглетному основному состоянию продукта реакции. Таким образом, результаты расчетов позволяют утверждать, что наночастицы на основе кластеров  $Fe_2O_3$  и  $Fe_2O_5$  могут быть использованы в качестве сенсоров для обнаружения молекул водорода при условии, что они сохраняют свойства изменения полного магнитного момента при взаимодействиях с молекулами водорода.

В табл. 1 приведены энергии связи молекул  $O_2$  и  $H_2$  с кластерами оксидов железа в основных состояниях  $Fe_2O_{2n+1}O_2$  и  $Fe_2O_{2n+1}H_2$ . Как видно, энергия связи  $Fe_2O_{2n+1}-O_2$  уменьшается с увеличением размера кластера, тогда как в ряду  $Fe_2O_{2n+1}-H_2$  наблюдается обратная тенденция. Если в первом случае энергия связи уменьшается от 111.4 до 11 ккал/моль, то во втором случае энергия связи возрастает от 11.9 до 38.6 ккал/моль.

Для оценки энергий активации реакций молекул  $H_2$  и  $O_2$  с оксидами железа рассчитали высоту барьеров для нескольких реакций. На рис. 6 приведена типичная кривая потенциальной энергии



**Рис. 6.** Потенциальная кривая реакции  $Fe_2O_5 + H_2 \rightarrow Fe_2O_5H_2$  полученная с использованием процедуры IRC и соответствующая переходу из начального триплетного состояния в синглетное конечное состояние реакционной системы.

для реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_2$  для триплетного состояния реакционной системы, поскольку основное состояние кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  триплетное. Однако основное состояние продукта этой реакции – синглетное. Поэтому здесь должны происходить изменения спиновой мультиплетности. Согласно экспериментальным данным, время магнитной релаксации ( $\sim 100$  фс), значительно меньше времени протекания самой реакции [41]. Теоретические расчеты показывают, что источником такого быстрого перемагничивания являются спин-орбитальные взаимодействия [42, 43]. Реакция  $\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_2$  имеет малый активационный барьер в 8.6 ккал/моль (рис. 6), и после его прохождения происходит релаксация в основное состояние продукта реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_2$ .

Активационные барьеры, полученные с использованием процедуры IRC, в реакциях кластеров оксидов железа с молекулой водорода при увеличении количества кислорода в оксиде меняются следующим образом:  $\text{Fe}_2\text{O} + \text{H}_2$  (31.2 ккал/моль),  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$  (32.9 ккал/моль) и  $\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{H}_2$  (8.6 ккал/моль). Следовательно, происходит резкое уменьшение высоты барьера при увеличении содержания кислорода в кластере. В реакциях с молекулой кислорода имеет место противоположная тенденция. Для реакций  $\text{Fe}_2\text{O} + \text{O}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  высота барьера составляет 11.8 и 15.5 ккал/моль соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены расчеты геометрической и электронной структуры кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  и продуктов их реакций с молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  для всех возможных значений спиновой мультиплетности от  $2S + 1 = 1$  до  $2S + 1 = 7$ . Расчеты выполнены методом BPW91 теории функционала плотности с использованием базиса 6-311+G\* triple- $\zeta$  качества. Найдено, что в реакциях  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_5$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_2$  начальные полные спиновые магнитные моменты не сохраняются и происходит переход от антиферромагнитного состояния реагентов к ферримагнитному состоянию продуктов в первом случае и к антиферромагнитному во втором. Такое переключение полного спинового магнитного момента продуктов реакции двух реагентов является крайне необычным. Свойство изменения магнитных моментов кластеров оксидов железа при их взаимодействии с  $\text{H}_2$  может быть использовано при моделировании химического состав сенсоров для обнаружения молекул водорода. Аналогично можно ожидать, что наночастицы оксидов железа с магнитными свойствами, похожими на таковые у кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ , могли бы быть использованы при создании сенсоров для обнаружения молекул кислорода. Полученные величины акти-

вационных барьеров для реакций  $\text{Fe}_2\text{O}_{2n+1} + \text{H}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_{2n+1} + \text{O}_2$  сравнительно малы, что свидетельствует об отсутствии значительных препятствий на пути реакций.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Суперкомпьютерному центру Воронежского государственного университета за возможность выполнения расчетов на суперкомпьютере по теме данной работы.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием АААА-А19-119111390022-2 для Института проблем химической физики РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gobbo O.L., Sjaastad K., Radomski M.W. et al.* // *Theranostics*. 2015. V. 5. № 11. P. 1249. <https://doi.org/10.7150/thno.11544>
2. *Cox P.A.* *Transition Metal Oxides*. Oxford: Clarendon, 1992.
3. *Rao C.N., Raveau B.* *Transition Metal Oxides*. New York: Wiley, 1998.
4. *Gong Yu., Mingfei Z., Andrews L.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 6765.
5. *Fernando A., Weerawardene K.L.D.M., Karimova N.V., Aikens C.M.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 6112.
6. *Jones N.O., Reddy B.V., Rasouli F., Khanna S.N.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2006. V. 73. P. 119901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.119901>
7. *de Oliveira O.V., de Pires J.M., Neto A.C., dos Santos J.D.* // *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 634. P. 25.
8. *Gutsev G.L., Weatherford C.A., Jena P. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2013. V. 556. P. 211. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.054>
9. *Ju M., Lv J., Kuang X.-Y. et al.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 6560.
10. *López S., Romero A.H., Mejna-López J. et al.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2009. V. 80. P. 085107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.085107>
11. *Palotás K., Andriotis A.N., Lappas A.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2010. V. 81. P. 075403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.075403>
12. *Logemann R., de Wijs G.A., Katsnelson M.I., Kirilyuk A.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2015. V. 92. P. 144427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.144427>

13. *Gutsev G.L., Belay K.G., Gutsev L.G., Ramachandran B.R.* // *J. Comput. Chem.* 2016. V. 37. P. 2527. <https://doi.org/10.1002/jcc.24478>
14. *Xue W., Wang Z.-C., He S.-G., Xie Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 15879.
15. *Xie Y., Dong F., Heinbuch S. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. P. 114306.
16. *Weichman M.L., DeVine J.A., Neumark D.M.* // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145. P. 054302. <https://doi.org/10.1063/1.4960176>
17. *Gutsev G.L., Belay K.G., Gutsev L.G. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 4546. <https://doi.org/10.1039/C7CP08224J>
18. *Roy D.R., Roblesand R., Khanna S.N.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 32. P. 194305. <https://doi.org/10.1063/1.3425879>
19. *Xue W., Yin S., Ding X.-L. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 5302.
20. *Li P., Miser D.E., Rabiei S. et al.* // *Appl. Catal. B.* 2003. V. 43. P. 151. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00297-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00297-7)
21. *Khedr M.H., Abdel Halim K.S., Nasr M.I. et al.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. V. 430. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.119>
22. *Reddy B.V., Rasouli F., Hajaligol M.R., Khanna S.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 384. P. 242. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.023>
23. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2009.
24. *Curtiss L.A., McGrath M.P., Blaudeau J.-P. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 6104. <https://doi.org/10.1063/1.470438>
25. *Becke A.D.* // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38. P. 3098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
26. *Perdew J.P., Wang Y.* // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 13244. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
27. *Gutsev G.L., Andrews L., Bauschlicher C.W.* // *Theor. Chem. Acc.* 2003. V. 109. P. 298. <https://doi.org/10.1007/s00214-003-0428-4>
28. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P.* // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. P. 5374.
29. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P.* // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. P. 11961. <https://doi.org/10.1021/jp002252s>
30. *Gutsev G.L., Bauschlicher C.W. Jr., Zhai H.-J., Wang L.-S.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P. 11135. <https://doi.org/10.1063/1.1621856>
31. *Li S., Dixon D.A.* // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. P. 6646.
32. *Zhai H.-J., Li S., Dixon D.A., Wang L.-S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 5167. <https://doi.org/10.1021/ja077984d>
33. *Grein F.* // *Int. J. Quantum. Chem.* 2009. V. 109. P. 549. <https://doi.org/10.1002/qua.21855>
34. *Li S., Jamie M., Hennigan, et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 7861. <https://doi.org/10.1021/jp810182a>
35. *Yang K., Zheng J., Zhao Y., Truhlar D.G.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 164117. <https://doi.org/10.1063/1.3382342>
36. *Gutsev G., Bozhenko K., Gutsev L. et al.* // *J. Comp. Chem.* 2019. V. 40. P. 562. <https://doi.org/10.1002/jcc.25739>
37. *Glendenning E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F.* // NBO Version 3.1. California 92717.
38. *Gutsev G.L., Bozhenko K.V., Gutsev L.G., Utenyshev A.N. Aldoshin S.M.* // *J. Phys. Chem. A* 2018. V. 122. P. 5644. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b03496>
39. *Li M., Liu S.-R., Armentrout, P. B.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 131. P. 144310. <https://doi.org/10.1063/1.3246840>
40. *Wang Z., Liang Y., Yang Y., Shen X.* // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 705. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.05.045>
41. *Garcia J.M., Shaffer R.E., Sayres S. G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 24624.
42. *Elliott P., Singh N., Krieger K., Gross E.K.U., Sharma S., Dewhurst J.K.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 502. P. 166473.
43. *Zheng Z., Zheng Q., Zhao J.* // *Phys. Rev. B.* 2022. V. 105 P. 085142.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.15+544.18:538.911

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУСТЕННЫХ  
НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ© 2022 г. А. В. Бандура<sup>а</sup>, \*, Д. Д. Куруч<sup>а</sup>, С. И. Лукьянов<sup>а</sup>, Р. А. Эварестов<sup>а</sup><sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: a.bandura@spbu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 06.09.2022 г.

Выполнены неэмпирические расчеты одностенных и двустенных нанотрубок, полученных сворачиванием бинарных MX и смешанных (Янус)  $M_2XY$  ( $M = Ga, In; X, Y = S, Te, X \neq Y$ ) монослоев. Изучена структура и устойчивость нанотрубок для двух типов хиральности и различных диаметров. Моделирование двустенных нанотрубок на основе халькогенидов постпереходных металлов выполнено впервые. Выполнен анализ стабильности нанотрубок как относительно монослоев, так и относительно фаз объемных кристаллов. Рассмотрена роль энергии связывания в повышении стабильности двустенных Янус-нанотрубок по сравнению с двустенными бинарными нанотрубками.

*Ключевые слова:* разноповерхностные монослои, Янус-нанотрубки, многостенные нанотрубки, DFT-расчеты, энергия образования

DOI: 10.31857/S0044457X2260116X

## ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды постпереходных металлов (ХППМ) образуют обширное семейство материалов, применение которых в различных областях науки и технологии представляется многообещающим. Среди данных соединений особое место занимают монокхалькогениды (MX) галлия и индия ( $M = Ga, In; X = S, Se, Te$ ). Наиболее часто эти халькогениды реализуются в виде слоистых кристаллов [1].

Слоистые материалы, редуцированные до монослоев или нанослоев, состоящих из нескольких монослоев, являются объектами интенсивных экспериментальных исследований. Такие нанослои были получены для GaS, GaSe, GaTe, InSe, InTe с помощью различных гетерофазных процессов осаждения [2–5] или механическим отшелушиванием [6]. Синтезированные монослои ХППМ предполагается использовать в фотодетекторах [3], газоанализаторах [7] и в качестве фотокатализаторов [8] для расщепления воды.

В последнее десятилетие опубликовано большое число теоретических исследований, посвященных моделированию структурных, электронных и фоновных свойств объемных кристаллов и монослоев монокхалькогенидов галлия и индия. В качестве примера можно привести работы, перечисленные в публикациях [9–11]. Показано, что ультратонкие пленки сульфидов, селенидов и

теллуридов Ga, а также селенидов In обладают большим потенциалом применения в наноэлектронике и оптоэлектронике [1, 12].

Недавно произошел взрывной рост интереса к так называемым Янус-монослоям. Янус-монослои характеризуются тем, что имеют разный состав граничных поверхностей. Принципы дизайна, методы синтеза и свойства Янус-слоев халькогенидов обсуждаются в недавней обзорной статье [13].

Авторы [14], по-видимому, были первыми, кто проанализировал строение всех возможных, в том числе смешанных (Янус), монослоев MX металлов III группы. Результаты работы [14] подтверждают, что изученные янусовские структуры стабильны как динамически, так и термодинамически. Авторы установили, что рассмотренные монослои имеют ширину запрещенной зоны в интервале 0.89–2.03 эВ, что меньше, чем у соответствующих бинарных монослоев. Оказалось также, что монослои  $Ga_2STe$ ,  $Ga_2SeTe$ ,  $In_2STe$ ,  $In_2SeTe$  [14] и  $In_2SSe$  [15] являются прямыми полупроводниками.

Слоистая структура ХППМ, так же как способность формирования свободных нанослоев, делает очень вероятным получение таких квазиодномерных нанообъектов, как нанотрубки (НТ). Действительно, в работах [16, 17] были синтезированы многостенные НТ на основе сульфида и селенида галлия. Первым был предложен про-

стой метод получения многостенных нанотрубок GaS посредством отжига пластинчатого прекурсора, приготовленного из порошков серы и галлия в газообразном Ar [16]. Почти одновременно многостенные нанотрубки GaS и GaSe были созданы расслоением кристаллов под действием излучения лазера или термической обработкой объемов халькогенидных порошков [17]. Кроме того, тонкие трубки GaS были сгенерированы методом осаждения атомарных слоев на одностенные углеродные НТ [18]. Полученный композитный материал оказался высокоэффективным анодом для литий-ионных батарей [18].

Несмотря на довольно значительное число экспериментальных данных, теоретические исследования нанотрубок на основе халькогенидов галлия и индия ограничиваются несколькими публикациями. Прежде всего, необходимо отметить расчеты одностенных нанотрубок GaS, выполненные в работах [19, 20] в рамках полупирического метода сильной связи. Первые неэмпирические вычисления были проведены в [21] для одностенной нанотрубки (ОСНТ) GaSe методом теории функционала плотности (ТФП). Сравнение структур и стабильности нанотрубок GaS и GaSe было выполнено с использованием гибридного функционала PBE0 [22]. В этой работе показано, что энергия сворачивания нанотрубок из селенида галлия выше, чем энергия сворачивания нанотрубок из сульфида галлия таких же диаметров. В то же время эта энергия не зависит от хиральности НТ при одинаковом составе и диаметре. Ранее для нанотрубок на основе InS было проведено теоретическое моделирование [23] методом ТФП, в котором нами были проанализированы структура и стабильность одно- и двустенных нанотрубок. В этой работе показано, что некоторые нанотрубки InS могут быть использованы для фотокаталитического расщепления воды в видимом спектральном диапазоне.

Несмотря на то, что неорганические НТ в основном многостенные [17, 24], теоретические исследования таких нанотрубок весьма немногочисленны. Одной из первых в этом направлении является работа [25], в которой был выполнен анализ симметрии и *ab initio* моделирование структуры и электронных свойств двустенных нанотрубок на основе VN и TiO<sub>2</sub>. В работе [26] неэмпирическим методом были рассчитаны одно-, двух- и трехстенные НТ, полученные на основе гексагональных монослоев SnS<sub>2</sub>. В недавней работе [27] методом ТФП смоделированы свойства двустенных нанотрубок на основе VN, допированных атомами углерода.

Следует также заметить, что одностенные и многостенные янусовские нанотрубки существуют в природе. Например, монослои минерала

галлуазита Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> образуют многостенные янусовские нанотрубки и наноситки [28].

Насколько нам известно, янусовские НТ не были синтезированы ни для халькогенидов переходных металлов, ни для ХППМ. Тем не менее имеется значительное число теоретических исследований Янус-ОСНТ, основанных на дихалькогенидах переходных металлов (например, [29–31] и ссылки в них). Как было указано в [31], образование Янус-ОСНТ происходит под действием силы самосворачивания. Эта сила существует в асимметричных 2D Янус-листах благодаря несовпадению равновесных параметров решеток для “верхней” и “нижней” атомных плоскостей. Однако теоретические работы по Янус-нанотрубкам из ХППМ отсутствуют, кроме единственного исследования [32], выполненного авторами настоящей статьи. В указанной работе неэмпирические расчеты одностенных нанотрубок были использованы для специальной задачи создания эталонных систем в процессе калибровки классического силового поля, которое затем использовали для моделирования многостенных Янус-нанотрубок.

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химическое моделирование выполнено в рамках периодической ТФП на основе гибридного обменно-корреляционного функционала M06 [33]. Для расчетов использовали метод КО ЛКАО, в котором кристаллические орбитали (функции Блоха) представлены в виде линейных комбинаций атомных орбиталей, как это предусмотрено в компьютерной программе CRYSTAL17 [34, 35]. Для атомов Ga, S и Se использовали полную электронную базис *rob\_DZVP\_rev2* [36]. Описание взаимодействия остовов с валентными электронами в атомах In и Te выполнено с использованием эффективных псевдопотенциалов и соответствующих базисных наборов *m-pVDZ-PP-Neud* [37]. При этом *4s*-, *4p*- и *4d*-электронные оболочки атомов In и Te учитывались явно.

При вычислении решеточных сумм одно- и двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов использовали повышенные значения 10<sup>-8</sup>, 10<sup>-8</sup>, 10<sup>-8</sup>, 10<sup>-9</sup> и 10<sup>-18</sup> пяти критериев точности [35]. Для выбора точек *k* в зоне Бриллюэна объемных кристаллов MX с симметрией пр. гр. (SG 194) *R6<sub>3</sub>/mmc* использовали схему Монкхорста–Пака [38] с сеткой 16 × 16 × 4. В других случаях размерности сетки в обратном пространстве были установлены обратно пропорционально величинам соответствующих векторов трансляции, чтобы обеспечить приблизительно одинаковую плотность выбранных точек в зоне Бриллюэна.

С целью учета дисперсионных вкладов во взаимодействия Ван-дер-Ваальса между MX-слоями

использовали подход DFT-D3 [39], который реализован в компьютерном коде CRYSTAL17 [35].

Начальные структуры одностенных и двустенных нанотрубок создавали с использованием возможностей, которые существуют в рамках компьютерной программы CRYSTAL17 [35]. Параметры решетки и позиции атомов полностью оптимизировали в процессе поиска наиболее стабильных структур.

Работоспособность описанного вычислительного подхода проверялась воспроизведением свойств стабильных объемных фаз халькогенидов галлия и индия. Сравнение результатов, полученных в наших вычислениях, и имеющихся экспериментальных данных демонстрирует хорошее согласие как для структурных, так и для электронных свойств устойчивых кристаллических фаз GaS, GaSe, GaTe, InS, InSe, InTe.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Стабильность одностенных бинарных нанотрубок.** В рамках периодической ТФП были выполнены вычисления ОСНТ, свернутых из монослоев монохалькогенидов галлия и индия (MX, M = Ga, In; X = S, Se, Te), вырезанных из гексагональных (SG 194) фаз. Исследовали зависимость рассчитанных свойств от диаметра и хиральности нанотрубок. Диаметры ( $D_{NT}$ ) моделированных НТ варьировали в интервале от 20 до 80 Å. Среднее значение  $D_{NT}$  вычисляли как сумму расстояний от оси НТ до ближайшего ( $R_{min}$ ) и наиболее удаленного ( $R_{max}$ ) атомов халькогена.

Стабильность нанотрубок традиционно оценивали по величине энергии сворачивания ( $E_{str}$ ), которую вычисляли относительно монослоя:

$$E_{str}^{MX} = E_{NT}^{MX} / N_{NT}^{MX} - E_{mono}^{MX} / N_{mono}^{MX}, \quad (1)$$

где  $E_{NT}$  и  $E_{mono}$  – полные энергии элементарных ячеек НТ и монослоя, состоящих из  $N_{NT}$  и  $N_{mono}$  формульных единиц MX соответственно. Поскольку свободные монослои всех рассмотренных халькогенидов в действительности пока не синтезированы, энергия образования НТ относительно наиболее устойчивых фаз объемных кристаллов:

$$E_{form}^{MX} = E_{NT}^{MX} / N_{NT}^{MX} - E_{bulk}^{MX} / N_{bulk}^{MX} \quad (2)$$

является, возможно, более практически значимым критерием стабильности нанотрубок. В формуле (2)  $E_{bulk}$  – энергия элементарной ячейки объемного кристалла, содержащей  $N_{bulk}$  формульных единиц.

Расчеты показывают, что энергии сворачивания  $E_{str}$  и энергии образования  $E_{form}$  нанотрубок хиральностей  $(n, n)$  и  $(n, 0)$ , обладающих гексаго-

нальной морфологией, при равных диаметрах очень близки (рис. 1). Зависимости энергии сворачивания и энергии образования всех изученных ОСНТ от среднего диаметра  $D_{NT}$  показаны на рис. S1. Если исходить из энергии образования относительно стабильных объемных фаз, то устойчивость одностенных нанотрубок возрастает в ряду: InS < InTe < InSe < GaTe ≈ GaSe < GaS.

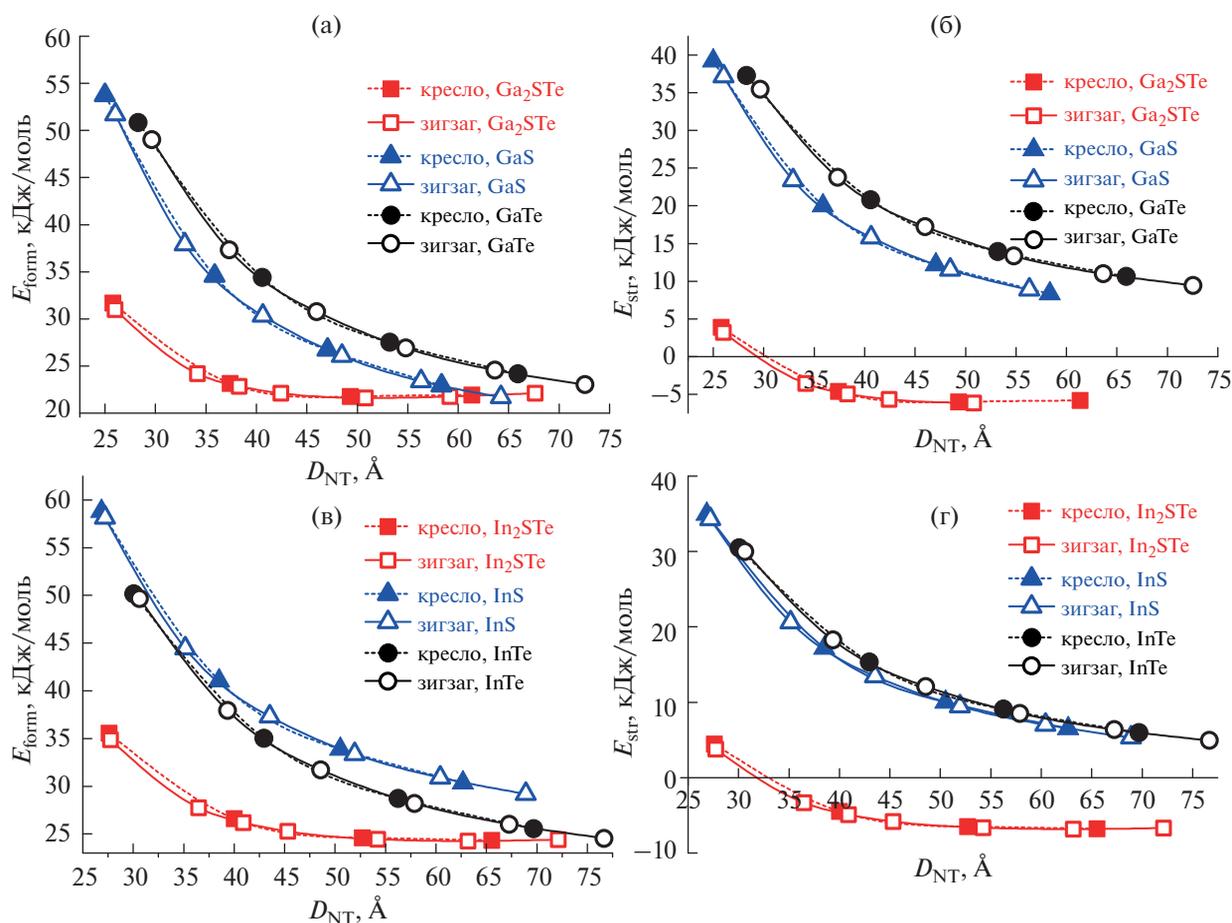
**Стабильность одностенных Янус-нанотрубок.** Нанотрубки, полученные из нанослоев с составом  $M_2XY$  (M = Ga, In; X, Y = S, Se, Te; X ≠ Y), представляют особый интерес, так как, предположительно, могут быть стабильнее, чем бинарные НТ. Здесь ограничимся Янус-НТ, свернутыми из гексагональных слоев с симметрией слоевой группы (LG 69)  $P3m1$ . Начальная геометрия таких слоев может быть получена из слоев симметрии (LG 78)  $P\bar{6}m2$  заменой халькогена на одной из поверхностей монослоя. Структура рассмотренных Янус-трубок (рис. 2) практически не отличается от структуры подобных бинарных трубок. Однако предварительные расчеты подтвердили, что если атомы халькогена с большим эффективным (ван-дер-ваальсовым) радиусом расположены на внешней поверхности трубки, а атомы с меньшим эффективным радиусом занимают внутреннюю поверхность (рис. 2), то нанотрубка выигрывает в стабильности. В настоящей работе рассматривались именно такие Янус-НТ.

Энергии образования Янус-трубок состава  $M_2XY$  (M = Ga, In; X, Y = S, Te; X ≠ Y) вычисляются относительно сумм полных энергий двух стабильных родительских фаз:

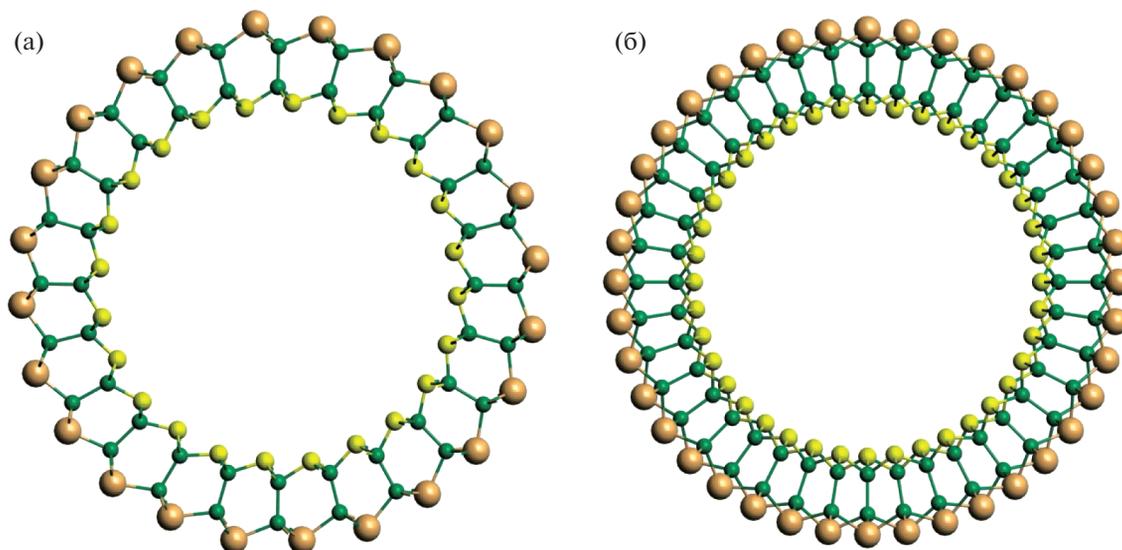
$$E_{form}^{M_2XY} = \frac{1}{2} \left( E_{NT}^{M_2XY} / N_{NT}^{M_2XY} - E_{bulk}^{MX} / N_{bulk}^{MX} - E_{bulk}^{MY} / N_{bulk}^{MY} \right), \quad (3)$$

где  $E_{NT}^{M_2XY}$  и  $N_{NT}^{M_2XY}$  – соответственно полная энергия и число формульных единиц  $M_2XY$  в элементарной ячейке Янус-НТ. Энергия сворачивания вычисляется по уравнению (1), в котором вместо числа формульных единиц используется число атомов металла. Таким образом, в случае Янус-нанотрубок и энергия сворачивания (уравнение (1)), и энергия образования (уравнение (3)) вычисляются на один атом металла для того, чтобы обеспечить согласованность с результатами для бинарных систем.

Результаты наших *ab initio* вычислений свидетельствуют о том, что энергии сворачивания Янус-монослоев отрицательны при диаметре нанотрубок >30 Å (рис. 16, 1г). Вплоть до диаметра ~60 Å энергии образования таких Янус-трубок относительно родительских объемных кристаллов значительно меньше, чем энергия образова-



**Рис. 1.** Зависимости энергий образования (а, в) и энергий сворачивания (б, г) одностенных бинарных и Янус-нанотрубок от среднего диаметра. Представлены ахиральные нанотрубки, полученные сворачиванием гексагональных монослоев халькогенидов галлия (а, б) и индия (в, г).



**Рис. 2.** Оптимизированная структура Ga<sub>2</sub>STe Янус-нанотрубок. Показаны сечения, перпендикулярные осям трубок: а – с хиральностью “кресло” (12, 12), б – с хиральностью “зигзаг” (20, 0). Малые зеленые сферы – атомы галлия, большие бежевые сферы – атомы теллура, средние желтые сферы – атомы селена.

ния соответствующих бинарных систем (рис. 1а, 1в). В то же время в области 50–60 Å и энергия сворачивания, и энергия образования смешанных нанотрубок имеют минимумы. Как и в случае простых (бинарных) нанотрубок, Янус-НТ хиральностей “кресло” и “зигзаг” имеют одинаковые энергии при одинаковых диаметрах (рис. 1).

**Расчеты двустенных нанотрубок.** В настоящем исследовании было выполнено моделирование бинарных двустенных нанотрубок (ДСНТ) с двумя одностенными компонентами на основе сульфидов и теллуридов галлия и индия  $MX$  ( $M = Ga, In; X = S, Te$ ), а также двустенных нанотрубок с Янус-структурой  $M_2XY$  ( $M = Ga, In; X, Y = S, Te; X \neq Y$ ). В случае смешанных ДСНТ учитывали результаты, полученные для Янус-ОСНТ, и одностенные компоненты выбирали так, чтобы атом халькогена с большим эффективным радиусом располагался на внешней поверхности трубки, а атом с меньшим радиусом – на внутренней.

Моделировались ДСНТ хиральности “кресло”  $(n_1, n_1)@(n_2, n_2)$  и “зигзаг”  $(n_1, 0)@(n_2, 0)$ . Начальные структуры ДСНТ генерировались объединением двух ОСНТ одинакового типа хиральности с разными диаметрами ( $D_{n_1}$  и  $D_{n_2}$ ) так, чтобы начальное расстояние между ОСНТ  $\Delta R_{NT} = (D_{n_2} - D_{n_1})/2$  находилось в интервале от 7 до 9 Å. При этом подбирались индексы хиральности  $n_1$  и  $n_2$ , имеющие максимально возможный общий делитель  $N$  для того, чтобы получить для ДСНТ наивысший порядок поворотной оси симметрии.

Для изучения стабильности ДСНТ была рассчитана энергия связывания  $E_{bind}$ , которая показывает выигрыш в энергии (на один атом металла) при объединении двух ОСНТ, тем самым отражая вклад межстенных взаимодействий в энергию ДСНТ. Энергию связывания рассчитывали по следующему соотношению:

$$E_{bind} = (E_{DWNT} - E_{SWNT_1} - E_{SWNT_2})/N_{DWNT}, \quad (4)$$

где  $E_{DWNT}$  – энергия элементарной ячейки ДСНТ,  $E_{SWNT_1}$  и  $E_{SWNT_2}$  – энергии элементарной ячейки одностенных нанотрубок, из которых состоит ДСНТ, а  $N_{DWNT}$  – число формульных единиц (или атомов металла) в двустенной нанотрубке. Для расчета энергии образования бинарных нанотрубок использовали уравнение (2), а энергии образования двустенных Янус-нанотрубок вычисляли по уравнению (3).

Всего было рассмотрено 37 двустенных нанотрубок. Конкретный состав моделированных нанотрубок, их хиральности, диаметры, межстенное расстояние и ширины запрещенных зон приведены в табл. S1. Результаты квантово-химических расче-

тов энергий образования и энергий связывания представлены в табл. S1 и на рис. 3 и 4.

Энергия образования двустенных бинарных нанотрубок показывает стандартную зависимость от диаметра (рис. 3а): с увеличением диаметра энергия образования близких по размеру ДСНТ, имеющих одинаковый тип хиральности, снижается. Для Янус-нанотрубок обнаруживается немонотонная зависимость энергии образования от диаметра с минимумом в интервале  $D_{NT}$  44–48 Å, который, очевидно, обусловлен наличием минимумов на аналогичных кривых для одностенных Янус-нанотрубок (рис. 1а, 1в).

Зависимость  $E_{bind}$  от диаметра также имеет минимум для всех рассмотренных рядов (рис. 3б), однако природа этого минимума иная, чем в случае энергий образования. Каждой двустенной нанотрубке типа “кресло”  $(n_1, n_1)@(n_2, n_2)$  или “зигзаг”  $(n_1, 0)@(n_2, 0)$ , приведенной на рис. 3, соответствует некоторая разница индексов хиральности смежных стенок  $\Delta n_{NT} = (n_2 - n_1)$ . Для любой двустенной нанотрубки  $\Delta n_{NT}$  можно связать с межстенным расстоянием. Действительно, средний диаметр одностенной НТ  $(n, n)$  или  $(n, 0)$  до релаксации равен:

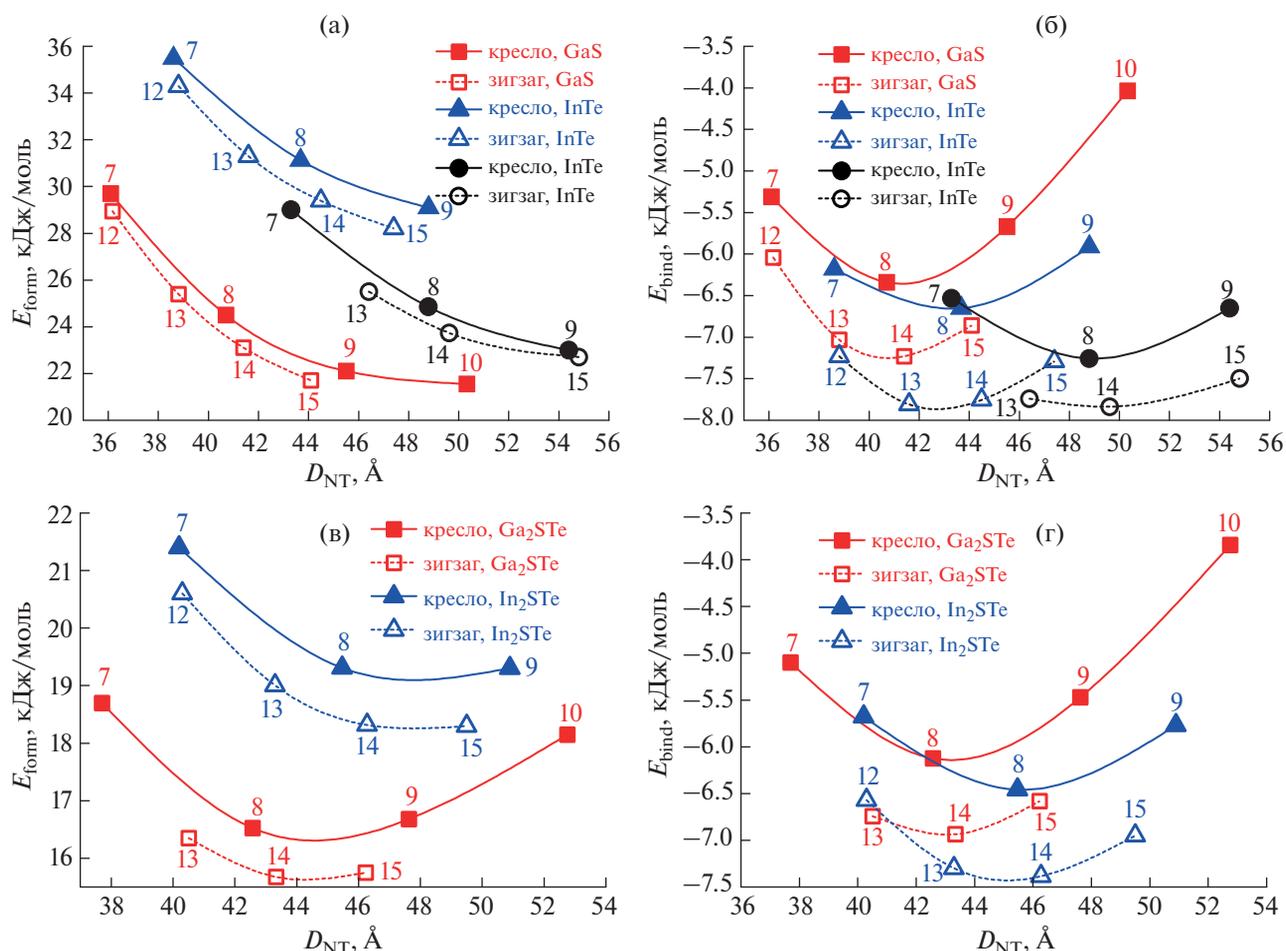
$$D_n = n\tilde{L}/\pi, \quad (5)$$

где  $\tilde{L}$  – приведенное значение длины вектора сворачивания для данного типа хиральности. Для ОСНТ с гексагональной морфологией типа “кресло”  $\tilde{L} = a$ , а для нанотрубок типа “зигзаг”  $\tilde{L} = \sqrt{3}a$ , где  $a$  – параметр гексагональной решетки сворачиваемого слоя. Поэтому исходное межстенное расстояние (т.е. расстояние между серединами стенок)  $\Delta R_{NT}$  прямо пропорционально  $\Delta n_{NT}$ :

$$\begin{aligned} \Delta R_{NT} &= (D_{n_2} - D_{n_1})/2 = \\ &= (n_2 - n_1)\tilde{L}/(2\pi) = \Delta n_{NT}\tilde{L}/(2\pi). \end{aligned} \quad (6)$$

Из рис. 3б и 3г видно, что существует такое значение  $\Delta n_{NT}$ , при котором отрицательная величина  $E_{bind}$  минимальна. Поэтому можно предположить, что энергия связывания является основным фактором, определяющим  $\Delta n_{NT}$  и межстенное расстояние в ДСНТ.

Наиболее низкая энергия реализуется при  $\Delta n_{NT} = 8$  в случае ДСНТ типа “кресло” и при  $\Delta n_{NT} = 14$  (или 13 для некоторых трубок) в случае ДСНТ типа “зигзаг”. Так как геометрические параметры монослоев рассмотренных халькогенидов близки, допустимо предположить, что найденная разница индексов хиральности будет справедлива с точностью  $\pm 1$  и для многостенных нанотрубок других составов и диаметров.



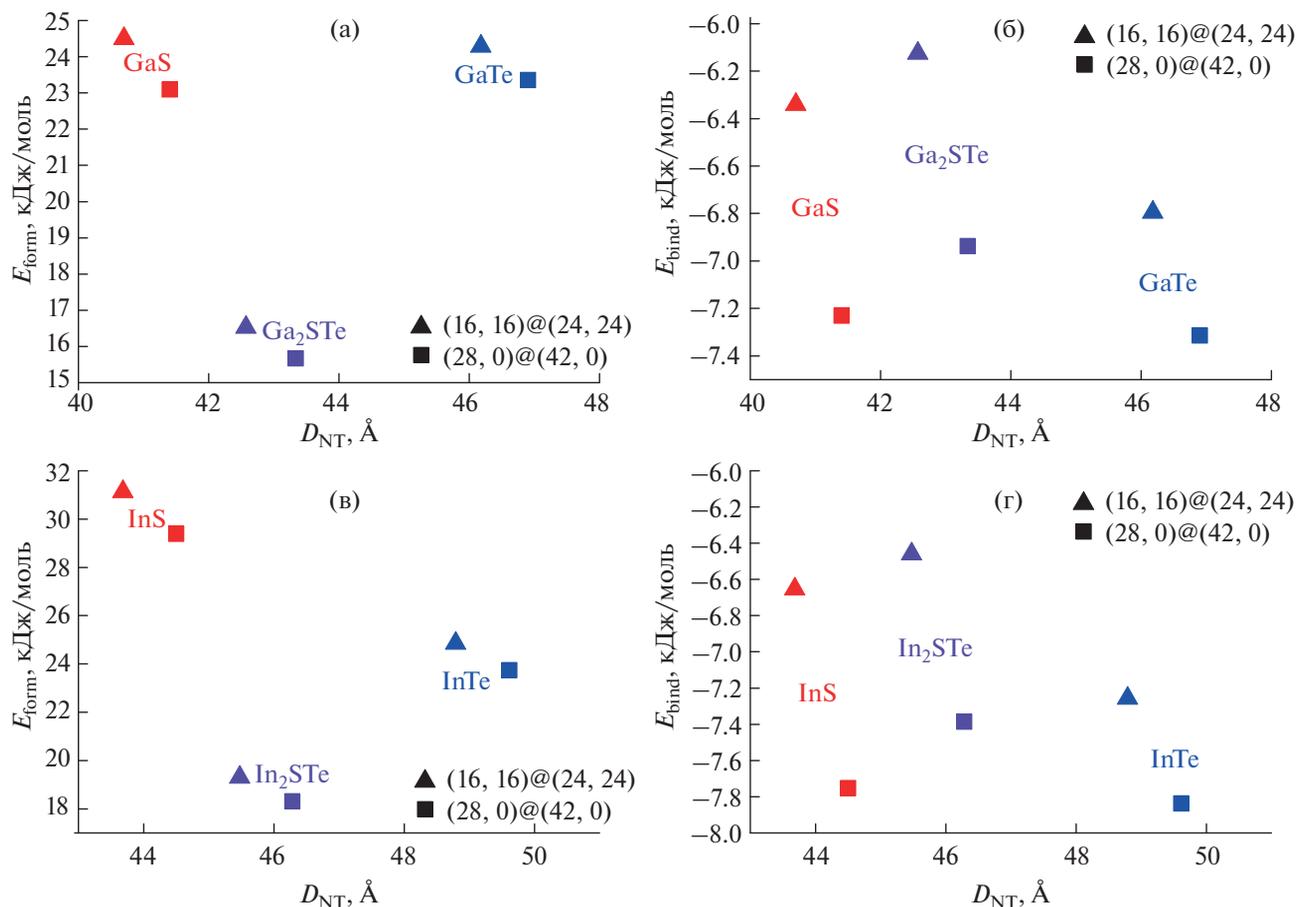
**Рис. 3.** Зависимость энергии образования (а, в) и энергии связывания (б, г) от среднего диаметра для указанных рядов двустенных бинарных (а, б) и Янус- нанотрубок (в, г) с хиральностью  $(n_1, n_1)@(n_2, n_2)$  и  $(n_1, 0)@(n_2, 0)$ . Для каждой нанотрубки приведена разница индексов хиральности внутренней и внешней одностенных компонент.

Экспериментально измеренное расстояние между ближайшими цилиндрами, которые образуют атомы серы соседних одностенных компонентов многостенных нанотрубок GaS, составляет  $3.15 \text{ \AA}$  [17]. Расчеты показывают, что после оптимизации геометрии ДСНТ GaS среднее расстояние, соответствующее расстоянию между ближайшими серными оболочками двух соседних стенок, достигает  $3.08 \text{ \AA}$  для НТ типа “кресло” и  $3.13 \text{ \AA}$  для НТ типа “зигзаг”. Таким образом, результаты нашего моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными [17] для многостенных нанотрубок GaS.

Сравнение энергий образования и энергий связывания в рядах GaS–Ga<sub>2</sub>STe–GaTe и InS–In<sub>2</sub>STe–InTe выполнено на рис. 4 при фиксированных хиральностях. Видно, что если для теллуридов и сульфидов галлия энергии образования бинарных двустенных нанотрубок близки (рис. 4а), то энергии образования нанотрубок InTe достоверно ниже, чем у InS (рис. 4г). Полученные данные

свидетельствуют о том, что при одинаковых хиральностях, энергии образования Янус-трубок заметно ниже, чем эти величины для соответствующих бинарных ДСНТ (рис. 4а, 4в). Однако все энергии связывания (рис. 4б и 4г) лежат примерно в одном интервале ( $-8 \dots -6 \text{ кДж/моль}$ ). При этом  $E_{\text{bind}}$  для Янус-нанотрубок немного выше, чем  $E_{\text{bind}}$  для бинарных нанотрубок. В то же время все НТ хиральности “зигзаг” более стабильны относительно объемного кристалла, чем близкие по диаметру НТ хиральности “кресло” (рис. 4а, 4в). Этот факт, вероятно, обусловлен большей величиной энергии связывания стенок в случае хиральности “зигзаг” (рис. 4б, 4г), что, в свою очередь, связано с различной формой многостенных нанотрубок типа “кресло” и “зигзаг” (см. ниже).

Сечение двустенных трубок обеих рассмотренных хиральностей проиллюстрировано на рис. 5 на примере In<sub>2</sub>STe. Тщательный анализ положения атомов в исследованных нанотрубках показывает, что форма атомных оболочек (по-



**Рис. 4.** Сравнение энергии образования  $E_{form}$  (а, в) и энергии связывания  $E_{bind}$  (б, г) двустенных нанотрубок в рядах GaS–Ga<sub>2</sub>STe–GaTe (а, б) и InS–In<sub>2</sub>STe–InTe (в, г), рассчитанных для  $\Delta n_{NT}$ , равном 8 (трубки типа “кресло”) и 14 (трубки типа “зигзаг”). Энергии приведены для соответствующих средних значений диаметров двустенных нанотрубок.

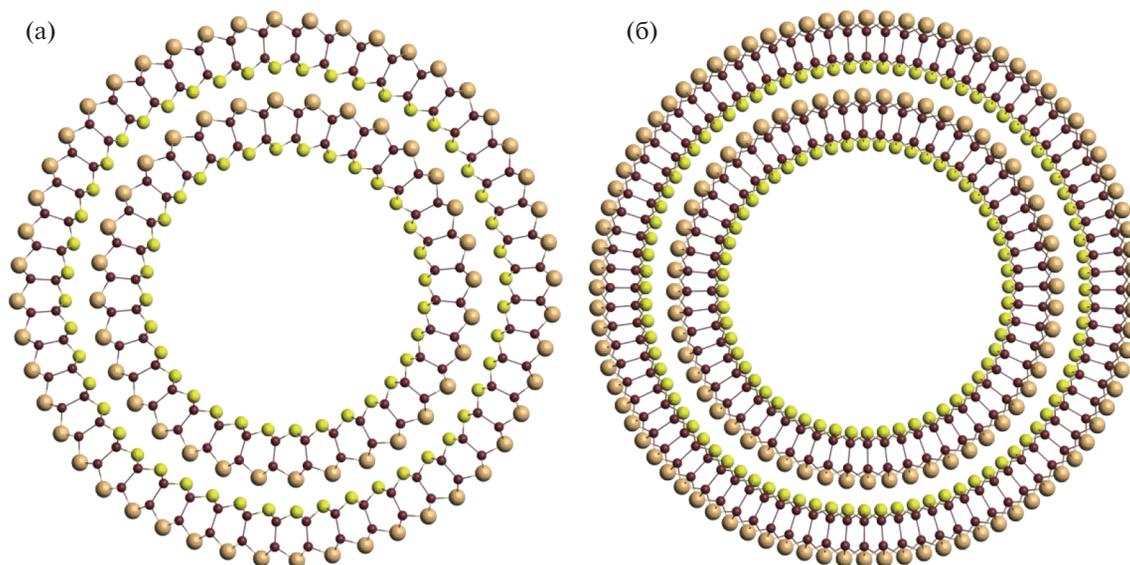
верхностей, слоев) различна для хиральностей “кресло” и “зигзаг”. В одной из предыдущих работ [26] в качестве меры цилиндричности атомной оболочки было предложено использовать простую функцию, заданную в цилиндрических координатах:

$$\eta(\varphi) = R_M(\varphi) / \langle R_M \rangle - 1, \quad (7)$$

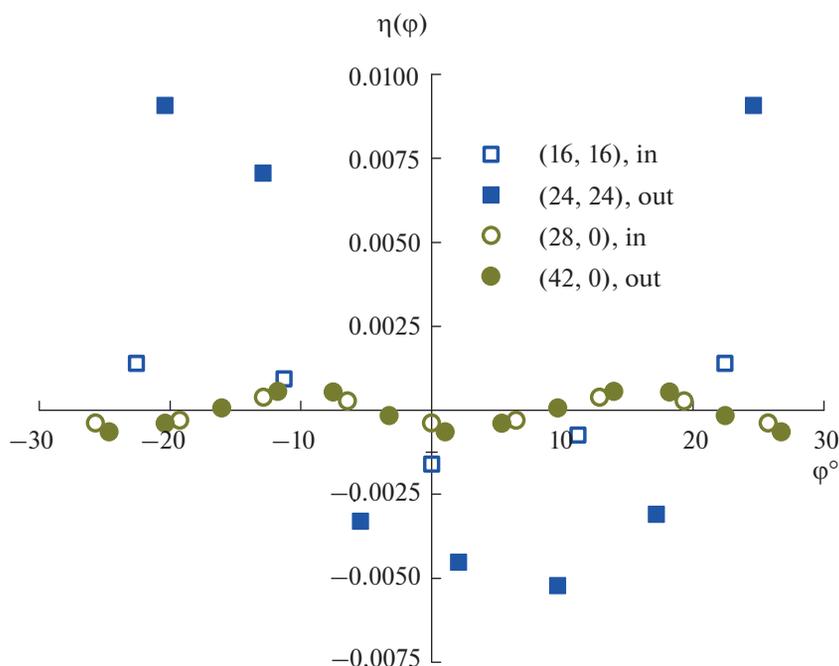
где  $R_M$  – радиальное расстояние до атома металла (M) в данной оболочке нанотрубки,  $\langle R_M \rangle$  – усредненное по всем атомам M оболочки значение  $R_M$ , а полярный угол  $\varphi$  соответствует угловой цилиндрической координате. На рис. 6 представлена зависимость параметра отклонения от цилиндричности для четырех оболочек из атомов металлов в двустенных нанотрубках In<sub>2</sub>STe с хиральностями “кресло” (16, 16)@(24, 24) и “зигзаг” (28, 0)@(42, 0). Поскольку в каждой одностенной трубке In<sub>2</sub>STe имеется по две оболочки из атомов In, радиальное расстояние  $R_M$  для данной трубки вычисляли как среднее значение  $(R_{In_1} + R_{In_2})/2$ , где In<sub>1</sub> и In<sub>2</sub> – два

связанных между собой атома. Начальное значение угла  $\varphi$  для каждой трубки выбрано таким образом, чтобы оно примерно соответствовало минимуму  $R_M$  для внутренней оболочки в двустенной трубке.

Из рис. 6 видно, что, как и в случае SnS<sub>2</sub> [26], в двустенных нанотрубках типа “зигзаг” атомы располагаются на поверхностях в виде почти идеальных цилиндров. В то же время для внешней атомной оболочки в двустенных нанотрубках типа “кресло” имеет место небольшое, но заметное отклонение от идеальной цилиндрической формы в сторону “гранености”. Так как при оптимизации нанотрубок использовалась аксиальная симметрия, то число потенциальных граней определяется порядком поворотной оси: 8 для хиральности (16, 16)@(24, 24) и 14 для хиральности (28, 0)@(42, 0). Очевидно, что эти же соображения определяют периодичность функции  $\eta(\varphi)$ .



**Рис. 5.** Сечение двустенных трубок  $\text{In}_2\text{Sb}$  типа “кресло” (а) и “зигзаг” (б). Малые бордовые сферы – атомы индия, большие бежевые сферы – атомы теллура, средние желтые сферы – атомы серы.



**Рис. 6.** Зависимость параметра отклонения от цилиндричности для оболочек из атомов металлов в нанотрубках  $\text{In}_2\text{Sb}$  с хиральностями (16, 16)@(24, 24) и (28, 0)@(42, 0). Обозначения: in – внутренняя трубка, out – наружная трубка.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы моделировали большой набор одностенных нанотрубок, свернутых из монослоев, которые, в свою очередь, были получены из гексагональных фаз объемных кристаллов халькогенидов индия и галлия. Проведена оценка стабильности рассмотренных нанотру-

бок как относительно наиболее стабильных фаз объемных кристаллов ( $E_{\text{form}}$ ), так и относительно монослоев ( $E_{\text{str}}$ ). Установлено, что энергии сворачивания  $E_{\text{str}}$  и образования  $E_{\text{form}}$  нанотрубок “кресло” и “зигзаг” с гексагональной морфологией очень близки при равных диаметрах нанотрубок. При данном диаметре НТ энергии обра-

зования нанотрубок из халькогенидов Ga ниже, чем энергии образования нанотрубок из халькогенидов In. В общем  $E_{\text{form}}$  нанотрубок с гексагональной морфологией увеличивается в следующем ряду: GaS < GaSe  $\approx$  GaTe < InSe < InTe < InS.

Вычисления поддерживают предположение о том, что Янус-НТ имеют меньшую энергию образования, чем их исходные бинарные аналоги, если более тяжелый атом халькогена расположен на внешней поверхности НТ. Кроме того, установлено, что зависимости энергии образования и энергии сворачивания Янус-нанотрубок от диаметра имеют минимумы между 50 и 60 Å.

Согласно результатам неэмпирического моделирования, двустенные НТ хиральности “зигзаг” более стабильны относительно объемного кристалла, чем НТ хиральности “кресло”, что, вероятно, определяется большей энергией связывания в случае хиральности “зигзаг”. Полученные данные подтверждают отклонение формы атомных оболочек от идеально цилиндрической в многостенных нанотрубках типа “кресло”, которое было обнаружено авторами данной статьи для других халькогенидов металлов.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Ресурсному центру “Вычислительный центр СПбГУ” за предоставленные вычислительные ресурсы и помощь в проведении высокопроизводительных расчетов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00271.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Зависимость энергии образования и сворачивания одностенных нанотрубок от среднего диаметра.

Табл. S1. Рассчитанные свойства двустенных нанотрубок.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang W., Gan L., Li H. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 22. P. 3968. <https://doi.org/10.1039/c5ce01986a>
2. Wang X., Sheng Y., Chang R.-J. et al. // ACS Omega. 2018. V. 3. № 7. P. 7897. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00749>
3. Wang Z., Safdar M., Mirza M. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 16. P. 7252. <https://doi.org/10.1039/c4nr07313d>
4. Li F., Chen M., Wang V. et al. // iScience. 2021. V. 24. № 9. P. 103031. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103031>
5. Mishra S., Singh P.K., Lohia P., Dwivedi D.K. // Glass Phys. Chem. 2020. V. 46. № 4. P. 341. <https://doi.org/10.1134/S1087659620040094>
6. Zhou J., Shi J., Zeng Q. et al. // 2D Mater. 2018. V. 5. № 2. P. 025019. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aab390>
7. Marvan P., Mazánek V., Sofer Z. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. № 10. P. 4310. <https://doi.org/10.1039/c8nr09294j>
8. Wang Y., Zhao Y., Ding X. et al. // J. Energy Chem. 2021. V. 60. P. 451. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.01.021>
9. Zhuang H.L., Hennig R.G. // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 15. P. 3232. <https://doi.org/10.1021/cm401661x>
10. Bandura A.V., Kovalenko A.V., Kuruch D.D. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 2. P. 126. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000634>
11. Magorrian S.J., Zólyomi V., Drummond N.D. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. № 9. P. 094118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.094118>
12. Esmaili P., Asgary S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040094>
13. Yagmurcukardes M., Qin Y., Ozen S. et al. // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. № 1. P. 011311. <https://doi.org/10.1063/1.5135306>
14. Guo Y., Zhou S., Bai Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. № 16. P. 163102. <https://doi.org/10.1063/1.4981877>
15. Kandemir A., Sahin H. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 15. P. 155410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.155410>
16. Hu P.A., Liu Y.Q., Fu L. et al. // Appl. Phys. A. 2005. V. 80. № 7. P. 1413. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-3187-8>
17. Gautam U.K., Vivekchand S.R.C., Govindaraj A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 11. P. 3658. <https://doi.org/10.1021/ja042294k>
18. Meng X., He K., Su D. et al. // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. № 34. P. 5435. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401002>
19. Köhler T., Frauenheim T., Hajnal Z. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 19. P. 193403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.193403>
20. Enyashin A.N., Brontvein O., Seifert G. et al. // Isr. J. Chem. 2017. V. 57. № 6. P. 529. <https://doi.org/10.1002/ijch.201600121>
21. Côté M., Cohen M.L., Chadi D.J. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 8. P. R4277. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R4277>
22. Karpov V.V., Bandura A.V., Evarestov R.A. // Phys. Solid State. 2020. V. 62. № 6. P. 1017. [Карпов В.В., Бандура А.В., Эварестов Р.А. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 6. С. 908. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.06.49346.023> <https://doi.org/10.1134/S1063783420060116>
23. Bandura A.V., Kuruch D.D., Evarestov R.A. // Isr. J. Chem. 2016. V. 57. № 6. P. 490. <https://doi.org/10.1002/ijch.201600054>

24. *Serra M., Arenal R., Tenne R.* // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 17. P. 8073.  
<https://doi.org/10.1039/c9nr01880h>
25. *Evarestov R.A., Zhukovskii Yu.F., Bandura A.V. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 29. P. 14067.  
<https://doi.org/10.1021/jp2027737>
26. *Bandura A.V., Evarestov R.A.* // *Sur. Sci.* 2015. V. 641. P. 6.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.04.027>
27. *Talla J.A., Al-Khaza'leh Kh., Omar N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 7. P. 1025.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070178>
28. *Arsent'ev M.Yu., Golubeva O.Yu.* // *Glass Phys. Chem.* 2020. V. 46. № 6. P. 598. [*Арсентьев М.Ю., Голубева О.Ю.* // *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46. № 6. С. 638.  
<https://doi.org/10.31857/S0132665120060037>  
<https://doi.org/10.1134/S1087659620060036>
29. *Evarestov R.A., Kovalenko A.V., Bandura A.V.* // *Physica E*. 2020. V. 115. P. 113681.  
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113681>
30. *Yin W.-J., Tan H.-J., Ding P.-J. et al.* // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. № 23. P. 7543.  
<https://doi.org/10.1039/d1ma00660f>
31. *Bölle F.T., Mikkelsen A.E.G., Thygesen K.S. et al.* // *npj Comput. Mater.* 2021. V. 7. P. 41.  
<https://doi.org/10.1038/s41524-021-00505-9>
32. *Lukyanov S.I., Bandura A.V., Evarestov R.A.* // *Physica E*. 2021. V. 133. P. 114779.  
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114779>
33. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // *Theor. Chem. Acc.* 2008. V. 120. № 1–3. P. 215.  
<https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
34. *Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al.* // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2018. V. 8. № 4. P. e1360.  
<https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
35. *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al.* // *CRYSTAL17 User's Manual*, University of Turin, Torino, Italy, 2018.
36. *Vilela Oliveira D., Peintinger M.F., Laun J. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2019. V. 40. № 27. P. 2364.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.26013>
37. *Heyd J., Peralta J.E., Scuseria G.E. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. № 17. P. 174101.  
<https://doi.org/10.1063/1.2085170>
38. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13. № 12. P. 5188.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
39. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. № 15. P. 154104.  
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 541.12.012

**ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ–ПЛАТИНА**© 2022 г. П. П. Федоров<sup>а</sup>, \*, А. А. Попов<sup>б</sup>, Ю. В. Шубин<sup>б</sup>, Е. В. Чернова<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия<sup>б</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 08.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Построена фазовая диаграмма системы никель–платина с экстраполяцией фазовых равновесий до абсолютного нуля температуры с учетом требований третьего закона термодинамики. Кристаллизующийся из расплава непрерывный твердый раствор ГЦК-структуры претерпевает упорядочение с выделением трех интерметаллических фаз (фазы Курнакова), области гомогенности которых при понижении температуры стремятся к стехиометрическим составам: Ni<sub>3</sub>Pt, NiPt и NiPt<sub>3</sub>. При повышении температуры платина и никель частично занимают места второго компонента в кристаллографических позициях интерметаллических фаз. В твердом состоянии в системе реализуются два эвтектоида с координатами 500°C, 36 ат. % Pt, 480°C, 64 ат. % Pt и три дистектоида с координатами 515°C, 31 ат. % Pt; 645°C, 50 ат. % Pt; 510°C, 72 ат. % Pt.

*Ключевые слова:* твердый раствор, упорядочение, третий закон термодинамики, интерметаллиды, фазы Курнакова, катализаторы

**DOI:** 10.31857/S0044457X22600748

**ВВЕДЕНИЕ**

Фазовые равновесия в системе никель–платина тщательно исследовались в течение длительного времени [1–17]. Практический интерес к этой системе связан с тем, что соответствующие сплавы являются эффективными катализаторами [18, 19]. Анизотропные магнитные свойства и высокая коэрцитивная сила, характерные для упорядоченного сплава NiPt, делают систему Ni–Pt перспективной для создания магнитных материалов [20].

В системе Ni–Pt при кристаллизации расплава между компонентами формируется непрерывный твердый раствор, кристаллизующийся в кубической гранецентрированной (ГЦК) решетке. Как параметры решетки, так и молярные объемы меняются с концентрацией практически линейно. При понижении температуры сплавы претерпевают упорядочение с выделением фаз Курнакова [21–23] идеального состава: Ni<sub>3</sub>Pt, NiPt и NiPt<sub>3</sub>.

Экспериментальные данные, полученные разными исследователями в интервале температур 400–650°C, значительно отличаются, так же как и результаты теоретических расчетов фазовой диаграммы Ni–Pt [11, 12, 14]. Существенной причиной этого является трудность исследований при таких низких температурах, поскольку время, не-

обходимое для достижения равновесия, при понижении температуры возрастает экспоненциально [24–26].

Все фазы переменного состава в квазиравновесных процессах при понижении температуры должны распадаться на компоненты или другие фазы постоянного состава или переходить в строго упорядоченное состояние [25, 28, 29] в соответствии с третьим законом термодинамики (энтропия системы, находящейся в равновесии, стремится к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю [27]). Исходя из этого можно проводить экстраполяцию фазовых диаграмм до абсолютного нуля температуры. Получение надежных результатов возможно только при использовании достоверных экспериментальных данных, отвечающих равновесному состоянию системы при исследованных температурах. Данный подход дает хорошие результаты, продемонстрированные на примере систем медь–золото [22] и медь–палладий [30]. Цель данной работы – применить этот подход к системе никель–платина.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Первой стадией приготовления сплавов было совместное осаждение хлорамминных комплексов никеля [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> и платины [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O

из водных аммиачных растворов путем высаливания охлажденным ацетоном. Затем осадок подвергали термообработке в токе водорода (нагрев до 600°C со скоростью 10 град/мин и выдержкой в течение 1 ч). Гомогенизацию сплавов с получением неупорядоченных твердых растворов проводили при 800°C на протяжении 1 ч в атмосфере водорода. Для исследования процессов упорядочения сплавов и построения фазовых областей проводили отжиги образцов в вакуумированных ампулах на протяжении 13–25 недель при температурах 400–525°C. Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, атомно-эмиссионной спектрометрии и термогравиметрии. Подробно методика эксперимента описана в [16, 17].

Экстраполяцию областей гомогенности фаз переменного состава на температуру абсолютно нуля проводили с учетом того обстоятельства, что границы областей гомогенности должны иметь вертикальную касательную при  $T \rightarrow 0$  К. При отсутствии ассоциации точечных дефектов справедливы предельные экспоненциальные зависимости типа  $x \sim \exp(-E/kT)$ , где  $x$  – ширина области гомогенности,  $E$  – теплота растворения [30].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предлагаемая фазовая диаграмма системы никель–платина представлена на рис. 1. В системе Ni–Pt кристаллизующийся из расплава непрерывный твердый раствор  $Ni_{1-x}Pt_x$  обладает ГЦК-структурой (пр. гр. симметрии  $Fm\bar{3}m$ ). При понижении температуры твердый раствор претерпевает упорядочение с выделением трех интерметаллических фаз. В соответствии с картинками рентгеновской дифракции, они относятся к структурным типам  $Cu_3Au$  (кубическая сингония, пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) и  $Au-Cu$  (тетрагональная сингония, пр. гр.  $P4/mmm$ ). Идеальные составы, отвечающие полной дифференциации атомов металлов по кристаллографическим позициям, соответствуют формулам  $Ni_3Pt$ ,  $NiPt$  и  $NiPt_3$ . Именно к этим составам стягиваются границы областей гомогенности трех фаз переменного состава при стремлении температуры к абсолютному нулю. Повышение температуры приводит к уменьшению степени порядка и появлению областей гомогенности этих фаз. Выявленные области гомогенности этих фаз при 400–475°C (синтезированные однофазные образцы) соответствуют содержанию 23–37, 40–54, 65–75 ат. % Pt.

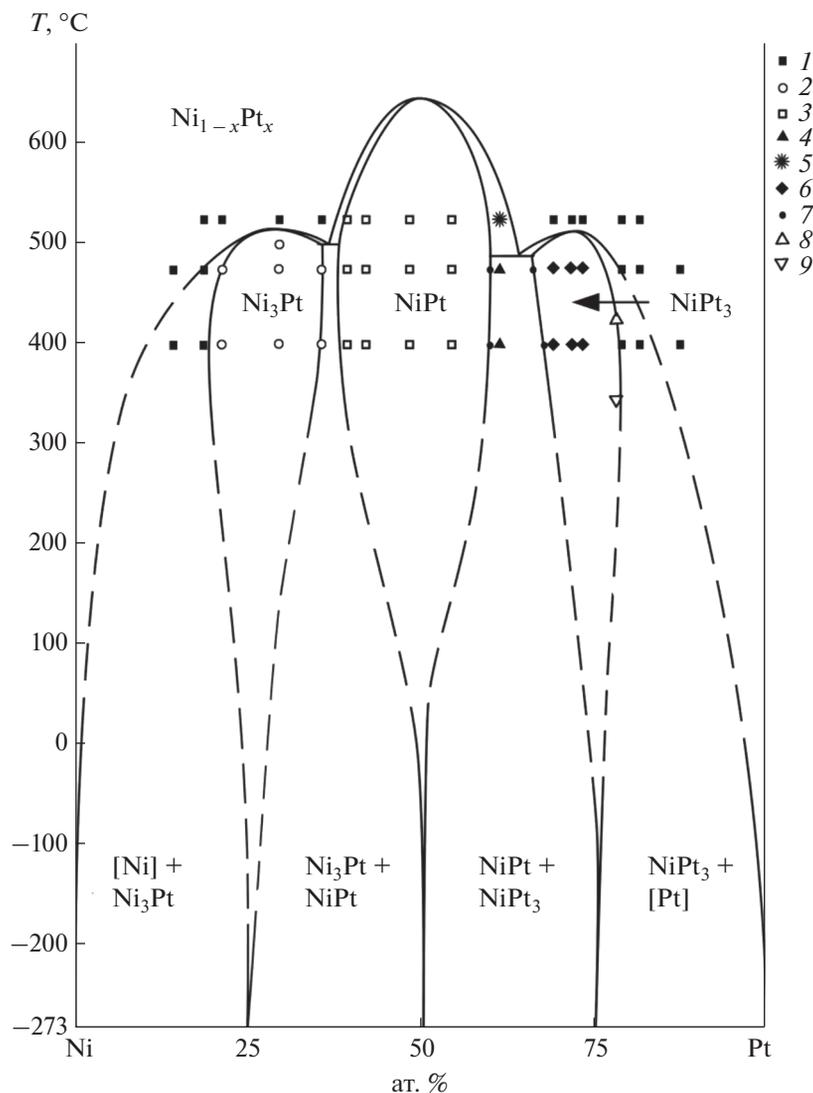
Полученные данные [16, 17] качественно согласуются с экспериментальными результатами предшествующих работ, хотя есть и существенные расхождения в ширине областей гомогенности интерметаллидов и температурной устойчи-

вости фазы  $Ni_3Pt$ . Хорошее соответствие имеется с данными Шонфельда, Энгелке и Сологубенко [15], эти данные использованы при построении нашего варианта фазовой диаграммы. Температура разупорядочения  $NiPt$  принята нами в соответствии с данными Эша и Шнайдера [5].

Экспериментальные данные, полученные в [16, 17], естественным образом экстраполируются на температуру абсолютного нуля (рис. 1). Несомнительно экстраполяции эксперименту проявляется в наличии двухфазных областей  $Ni_{1-x}Pt_x + Ni_3Pt$  и  $Ni_{1-x}Pt_x + NiPt_3$  при 400°C, обозначенных на рис. 1, в то время как в результате отжигов были получены однофазные неупорядоченные образцы. По-видимому, переход от неупорядоченного твердого раствора к двухфазным областям требует распада твердого раствора по механизму зародышеобразования, что связано с преодолением потенциального барьера и требует больших времен отжига при этой низкой температуре. Заметим, что использованная продолжительность отжига близка к максимально возможной для лабораторного эксперимента.

Предложенный нами вариант фазовой диаграммы со стягиванием областей гомогенности интерметаллидов в низкотемпературной области к стехиометрическим составам соединений хорошо согласуется с термодинамическим моделированием, которое провели авторы [14]. Существенные различия касаются температуры перехода порядок–беспорядок для интерметаллида  $Ni_3Pt$ , а также характера разупорядочения интерметаллида  $NiPt_3$  (в работе [14] рассчитан вариант трехфазного равновесия типа перитектоида). Следует отметить, что рассчитанная в работе [11] на основе теории среднего поля причудливая модель фазовой диаграммы этой системы грубо противоречит третьему закону термодинамики и, соответственно, недостоверна.

Второй возможный вариант экстраполяции экспериментальных данных на нулевую температуру представлен на рис. 2. Он отвечает предположению, что синтезированный при 400°C однофазный твердый раствор  $Ni_{1-x}Pt_x$  является равновесным, а двухфазные области  $Ni_{1-x}Pt_x + Ni_3Pt$  и  $Ni_{1-x}Pt_x + NiPt_3$ , представленные на рис. 1, вырождаются в отрезки кривых. Это означает, что процессы упорядочения с образованием фаз  $Ni_3Pt$  и  $NiPt_3$  происходят по механизму фазового перехода второго рода, что однако противоречит термодинамической теории упорядочения сплавов [23, 32]. При этом на фазовой диаграмме появляются так называемые трикритические точки, отвечающие превращению фазовых переходов второго рода в фазовые переходы первого рода с рождением двухфазных областей [33–35]. Такая точка имеет место на фазовой диаграмме изотопов гелия  $^3He$ – $^4He$  [36, 37]. В твердом состоянии



**Рис. 1.** Предлагаемая низкотемпературная часть фазовой диаграммы системы никель–платина. 1 – неупорядоченный твердый раствор  $Ni_{1-x}Pt_x$ , 2 – интерметаллид  $Ni_3Pt$ , 3 – интерметаллид  $NiPt$ , 4 – двухфазная область  $NiPt + NiPt_3$ ; 5 – двухфазная область  $NiPt + Ni_{1-x}Pt_x$ , 6 – интерметаллид  $NiPt_3$ , 7 – границы однофазных областей по данным РФА; 8 – температура разупорядочения  $NiPt_3$  по данным [15], 9 – однофазный образец  $NiPt_3$  по данным [15].  $[Ni]$  – твердый раствор  $Ni_{1-x}Pt_x$ , обогащенный никелем,  $[Pt]$  – твердый раствор  $Ni_{1-x}Pt_x$ , обогащенный платиной.

трикритические точки отмечены, например, в бинарных системах  $CaCO_3-MgCO_3$  [38] и  $KNO_3-NaNO_3$  [39]. Существование такой точки предполагается в системе  $Li_2SO_4-Na_2SO_4$  [40]. Среди металлических бинарных систем трикритическая точка имеет место на фазовой диаграмме системы Fe–Al (взаимоотношения фаз  $\alpha-Fe$  и  $FeAl$ ) [41].

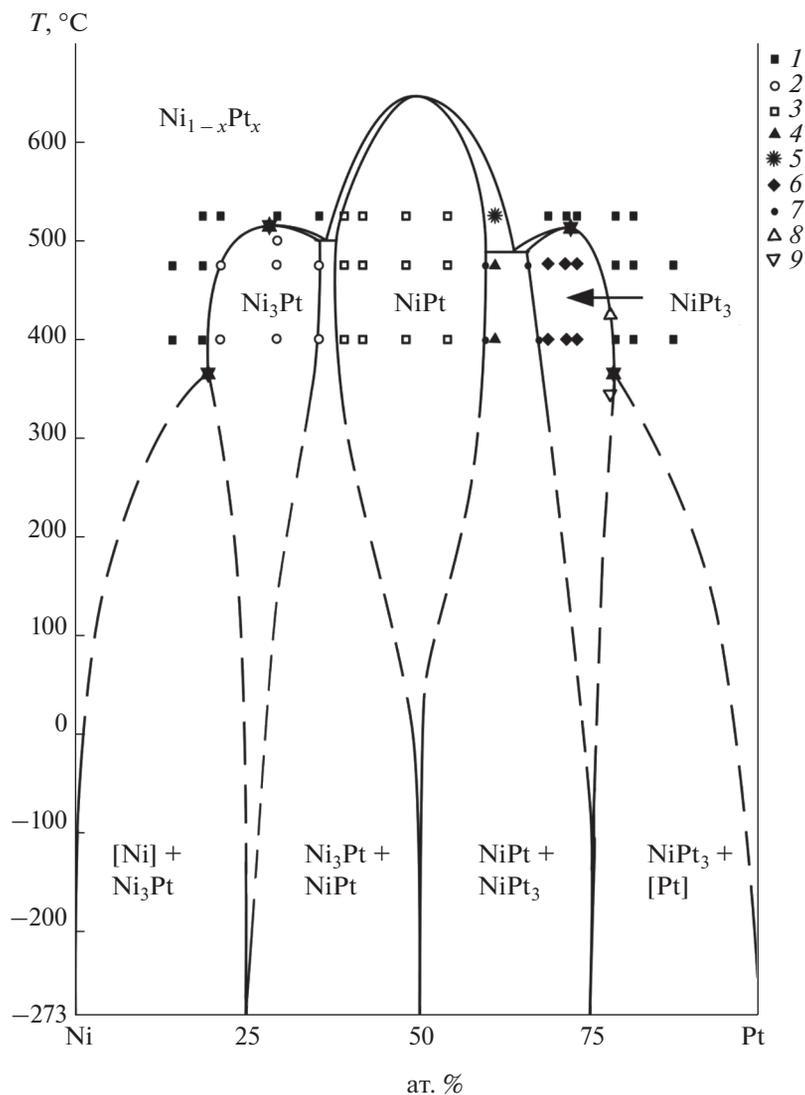
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные данные, полученные при исследовании низкотемпературных фазовых равновесий в системе Ni–Pt, могут быть экстраполированы до температуры абсолютного нуля. В твердом состоянии в этой системе реализуются

два эвтектоида с координатами 500°C, 36 ат. % Pt; 480°C, 64 ат. % Pt и три дистектоида с координатами 515°C, 31 ат. % Pt; 645°C, 50 ат. % Pt и 510°C, 72 ат. % Pt. Существенное значение имеет тот факт, что популярный при описании процессов упорядочения твердых растворов подход теории среднего поля [42, 43] не дает для этой системы разумных результатов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда счет (грант № 22-13-00167), <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>, а также в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области



**Рис. 2.** Низкотемпературная часть фазовой диаграммы системы никель–платина в предположении упорядочения интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  и  $\text{NiPt}_3$  по механизму фазовых переходов второго рода. Обозначения см. на рис. 1. Звездочками обозначены трикритические точки.

фундаментальных научных исследований (проект № 121031700315-2).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kurnakow N.S., Nemilov W.A.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1933. V. 210. P. 1.
2. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. 608 с.
3. *Kusmann A., Nitka H.* // *Phys. Z.* 1938. V. 39. P. 373.
4. *Kusmann A., Steinwehr H.E.* // *Z. Met.* 1949. V. 40. P. 263.
5. *Esch U., Schneider A.* // *Z. Electrochem.* 1944. V. 50. P. 268.
6. *Oriani R.S., Jones T.S.* // *Acta Metall.* 1953. V. 1. P. 243.
7. *Woolley G.C., Bates B.* // *J. Less-Common Metals.* 1960. V. 2. P. 11.
8. *Greenholz M., Kidron A., Shimony U.* // *J. Mater. Sci.* 1972. V. 7. P. 1285.
9. *Miedema A.R.* // *J. Less-Common Metals.* 1976. V. 46. P. 67.
10. *Stevens G.T., Hatherly M., Bowles J.S.* // *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. P. 499.
11. *Dahmani C.E., Cadeville M.C., Sanchez J.M., Moran-Lopez J.L.* // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 1208.
12. *Cadeville M.C., Dahmani C.E., Kern F.* // *J. Magn. Mater.* 1986. V. 54–57. P. 1055.

13. *Nash P., Singleton M.F.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V.10. P. 258.
14. *Lu X.-G., Sundman B., Agren J.* // Calphad. 2009. V. 33. P. 450.
15. *Schonfeld B., Engelke M., Sologubenko A.S.* // Philos. Mag. 2015. V. 95. № 10. P. 1080.
16. *Popov A.A., Varygin A.D., Plyushin P.E. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 891. P. 161974. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161974>
17. *Понов А.А.* Пористые наносплавы Co–Pt, Cu–Pd, Ni–Pt: синтез, исследование структурно-фазовых превращений, каталитические испытания. Дис. канд. хим. наук. Новосибирск, 2021. 150 с.
18. *Tran Q.C., An H., Ha H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 8259.
19. *Ali S., Khan I., Khan S.A. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2017. V. 795. P. 17.
20. *Razee S.S.A., Staunton J.B., Pinski F.J. et al.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 11. P. 7097.
21. *Курнаков Н.С., Жемчужный С.Ф., Заседателев М.М.* // Журн. Русского физ.-хим. общества. 1915. Т. 47. С. 871. [*Kurnakov N.S., Zetczuzny S.F., Zasedatelev M.* // J. Inst. Met. London 1916. V. 15. P. 305].
22. *Федоров П.П., Волков С.Н.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 809. [*Fedorov P.P., Volkov S.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 772. <https://doi.org/10.1134/S0036023616060061>]
23. *Смирнов А.А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
24. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 8. С. 1891. [*Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1992. V. 37. № 8. P. 973.]
25. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825. [*Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 11. P. 1722. <http://doi.org/10.1134/S0036023610110100>]
26. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Voronov V.V. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 6. P. 2836. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
27. *Nernst W.* The new heat theorem. London: Methuen and Co., 1917. 313 p.
28. *Abriata J.P., Laughlin D.E.* // Prog. Mat. Sci. 2004. V. 49. P. 367.
29. *Laughlin D.E., Soffa W.A.* // Acta Mater. 2018. V. 145. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.037>
30. *Крёгер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 655 с.
31. *Федоров П.П., Шубин Ю.В., Чернова Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 794. [*Fedorov P.P., Shubin Yu.V., Chernova E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021.V. 66. № 5. P.891. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050053>]
32. *Irani R.S.* // Contemporary Physics. 1972. V. 13. № 6. P. 559. <https://doi.org/10.1080/00107517208228017>
33. *Aharony A.* // Critical Phenomena / Ed. Hahne F.J.W. Lecture Notes in Physics. Berlin: Springer, 1983. V. 186. P. 209. [https://doi.org/10.1007/3-540-12675-9\\_13](https://doi.org/10.1007/3-540-12675-9_13)
34. *Pfeuty P., Toulouse G.* Introduction to the Renormalization Group and to Critical Phenomns. London: John Wiley and Sons, 1977. 190 p. ISBN 0 471 99440 5.
35. *Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Zaprudskii V.M.* // Sov. Phys. Usp. 1981. V. 24. P. 57. <https://doi.org/10.1070/PU1981v024n01ABEH004612>
36. *Phillips N.E.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1968. V. 19. P. 559.
37. *Есельсон Б.Н., Григорьев В.И., Иванцов В.Г. и др.* Растворы квантовых жидкостей He<sup>3</sup>–He<sup>4</sup>. М.: Наука, 1973. 424 с.
38. *Goldsmith J.R., Heard H.C.* // J. Geol. 1961. V. 69. P. 45.
39. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Kuznetsov S.V., Voronov V.V.* // J. Chem. Therm. 2020. V. 149. P. 106178. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106178>
40. *Fedorov P.P., Proydakova V.Yu., Kuznetsov S.V. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 5. P. 3390. <https://doi.org/10.1111/jace.16996>
41. *Kattner U.R., Burton B.P.* Phase Diagrams of Binary Iron Alloys. ASM International, Materials Park, OH, 1992. 12 p.
42. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
43. *Гусев А.И.* Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. 689 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.9

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ НИТРАТ ИЛИ ХЛОРИД  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНОГО МЕТАЛЛА–ФОРМИАТ НАТРИЯ–ВОДА© 2022 г. А. М. Елохов<sup>a, b, \*</sup>, О. С. Кудряшова<sup>b, c</sup>, Л. М. Лукманова<sup>a</sup>, А. А. Овсянникова<sup>a</sup><sup>a</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия<sup>b</sup>Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета,  
ул. Генкеля, 4, Пермь, 614990 Россия<sup>c</sup>Пермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д.Н. Прянишникова,  
ул. Петропавловская, 23, Пермь, 614990 Россия

\*e-mail: oskudr55@gmail.com

Поступила в редакцию 22.03.2022 г.

После доработки 20.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Исследованы фазовые равновесия в системах  $MAp_2-NaHCOO-H_2O$  при 25°C, где  $M = Mg, Sr, Ba$ ; $Ap = Cl^-$  или  $NO_3^-$ , и показана принципиальная возможность конверсионного получения формиатов щелочноземельных металлов из хлоридов или нитратов щелочноземельных металлов и формиата натрия. Во всех системах помимо областей кристаллизации исходных солей присутствует область кристаллизации формиата щелочноземельного металла, это свидетельствует о том, что системы  $MAp_2-NaHCOO-H_2O$  являются нестабильными диагоналями четверных взаимных систем  $Na^+, M^{2+}||HCOO^-, Ap^- - H_2O$ . Установлено, что формиаты магния и стронция, хлорид бария кристаллизуются в виде дигидратов, формиаты бария и натрия, нитраты стронция и бария – в виде безводных солей. Хлориды магния и стронция, нитрат магния присутствуют в равновесной твердой фазе в виде гексагидратов.**Ключевые слова:** формиаты щелочноземельных металлов и натрия, поликомпонентные водно-солевые системы, конверсия солей**DOI:** 10.31857/S0044457X2210035X

## ВВЕДЕНИЕ

Формиаты металлов широко используются в различных отраслях промышленности. Формиаты натрия и калия являются компонентами антигололедных реагентов и хладоносителей на основе органических солей [1–4]. Формиат кальция широко применяется в строительстве (противоморозные и ингибирующие добавки в бетонных и железобетонных изделиях [5–8], производство отделочных материалов [9, 10], изготовление мелкозернистого бетона [11]); кожевенной промышленности в преддубильных операциях [12]; текстильном производстве при окрашивании тканей, в целлюлозно-бумажном производстве при печати обоев [13]; при производстве сверхпроводников [14]. Он используется в пищевой промышленности в качестве консерванта [15] и заменитель соли [13], в косметологии для предотвращения порчи косметических средств [16], как антикоррозийная добавка к дезинфицирующим средствам для воды [17]. В ветеринарии формиат

кальция входит в состав композиций для профилактики и лечения дефицита кальция, для эффективного связывания фосфора и предотвращения его всасывания в кишечнике [18]. В сельском хозяйстве соль применяется как удобрение [19], активный компонент композиции для профилактики и лечения бактериального ожога плодовых растений и древесины [20], в качестве пропитывающего агента для защиты древесины от грибов и насекомых [21].

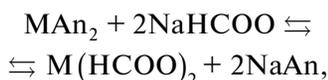
Формиаты бария и стронция используются как исходные компоненты в производстве высокотемпературных сверхпроводников, конденсаторных материалов, специальной керамики [22]. Формиаты переходных и редкоземельных металлов применяются в технологии высокотемпературных сверхпроводников, высокодисперсных и наноразмерных оксидов, катализаторов гидрирования и окисления органических веществ [23, 24].

Традиционным способом получения формиатов металлов является взаимодействие муравьи-

ной кислоты или ее эфиров с оксидами, гидроксидами или карбонатами металлов. Подобные методы прямого синтеза имеют ряд недостатков. Так, они требуют использования высоких температур и давления, наблюдается высокая скорость коррозии оборудования вследствие применения кислот, низкий выход продукта или его недостаточная чистота, а также в большинстве случаев упаривание раствора с целью получения кристаллического продукта [25, 26].

Конверсионные методы получения формиатов являются приемлемой альтернативой методам прямого синтеза и характеризуются рядом преимуществ, а именно: практически полным отсутствием отходов производства, возможностью осуществления процесса при невысоких температурах и атмосферном давлении и максимальным использованием сырья [27, 28]. Конверсионным методом могут перерабатываться не только кристаллические соли, но и их растворы, образующиеся в различных технологических процессах, например формиат натрия, который является побочным продуктом производства пентаэритрита и хлороформа.

Конверсионное получение формиатов щелочноземельных металлов возможно по реакции:



где M = Mg, Ca, Sr, Ba; An = Cl<sup>-</sup> или NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ранее на основании фазовых диаграмм четырехкомпонентных взаимных систем Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>||Cl<sup>-</sup>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), HCOO<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O разработан способ получения формиата кальция [29–31], поэтому представляет интерес возможность конверсионного получения формиатов других щелочноземельных металлов из формиата натрия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие соли: технический формиат натрия, который предварительно очищали двукратной перекристаллизацией с последующим высушиванием при 105°C до постоянной массы; хлориды и нитраты щелочноземельных металлов квалификации “ч. д. а.”: гексагидраты хлорида магния, стронция, нитрата магния; дигидрат хлорида бария; тетрагидрат нитрата стронция; безводный нитрат бария.

Для получения сопоставимого экспериментального материала растворимость в водно-солевых системах изучали изотермическим методом сечений [32]. Его сутью заключается в определении при заданной температуре какого-либо легко измеримого физического свойства жидкой фазы смесей-навесок, приготовленных из компонентов системы. Эти смеси должны находиться в

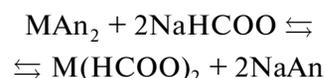
некотором сечении треугольника состава. В качестве физического свойства жидкой фазы использовали показатель преломления, измерение которого является простым и позволяет получать результаты с высокой точностью. После проведения измерений строится график функциональной зависимости, связывающий между собой показатель преломления и содержание одного из компонентов системы. Каждому виду равновесия на графике соответствует определенная функциональная линия. Точки пересечения линий указывают на состав системы, отвечающий границе полей с разным фазовым состоянием.

Эксперимент проводили следующим образом. Герметично закрытые пробирки со смесями-навесками (по 5.0000 г при точности взвешивания на аналитических весах ±0.0002 г) термостатировали при 25 ± 0.2°C до установления равновесия, которое подтверждалось постоянством показателя преломления жидкой фазы во времени. Отсчет значений показателя преломления с точностью ±0.0005 производили для двух-трех проб одного раствора, а принятое значение было средним арифметическим результатов всех проведенных измерений.

Состав кристаллизующихся твердых фаз подтвержден термогравиметрическим анализом, выполненным на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 (Netzsch).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретически возможность протекания реакции



в сторону образования формиата щелочноземельного металла можно установить путем расчета произведения растворимости взаимных пар солей [27]. Если при заданной температуре произведение растворимости одной из пар солей больше, чем другой, то эти пары будут находиться в состоянии неустойчивого равновесия по отношению друг к другу. Одна пара солей при этом переходит из осадка в раствор, превращаясь во вторую пару солей.

Для расчета произведений растворимости при 0, 25, 50 и 75°C использовали справочные данные [33, 34]. Из табл. 1 видно, что в целом произведение растворимости пар солей с формиатом натрия больше, чем пар с формиатами щелочноземельных металлов при всех температурах. Исключением является система с нитратом бария, в которой, исходя из теоретического расчета, конверсионное получение формиата бария из нитрата бария и формиата натрия невозможно. Однако расчет произведения растворимости солей не

**Таблица 1.** Произведения растворимости взаимных пар солей, моль/1000 г воды

Соли	Температура, °С			
	0	25	50	75
[NaHCOO] <sup>4</sup> · [MgCl <sub>2</sub> ] <sup>3</sup>	2.94 × 10 <sup>5</sup>	9.96 × 10 <sup>6</sup>	1.93 × 10 <sup>7</sup>	4.61 × 10 <sup>7</sup>
[Mg(HCOO) <sub>2</sub> ] <sup>3</sup> · [NaCl] <sup>2</sup>	<b>70.3*</b>	<b>81.9</b>	<b>1.28 × 10<sup>2</sup></b>	<b>2.26 × 10<sup>2</sup></b>
[NaHCOO] <sup>4</sup> · [SrCl <sub>2</sub> ] <sup>3</sup>	3.53 × 10 <sup>4</sup>	2.02 × 10 <sup>6</sup>	7.62 × 10 <sup>6</sup>	2.44 × 10 <sup>7</sup>
[Sr(HCOO) <sub>2</sub> ] <sup>3</sup> · [NaCl] <sup>2</sup>	<b>4.97</b>	<b>23.6</b>	<b>66.2</b>	<b>2.23 × 10<sup>2</sup></b>
[NaHCOO] <sup>4</sup> · [BaCl <sub>2</sub> ] <sup>3</sup>	6.04 × 10 <sup>3</sup>	2.63 × 10 <sup>5</sup>	7.47 × 10 <sup>5</sup>	2.13 × 10 <sup>6</sup>
[Ba(HCOO) <sub>2</sub> ] <sup>3</sup> · [NaCl] <sup>2</sup>	<b>96.7</b>	<b>96.7</b>	<b>1.63 × 10<sup>2</sup></b>	<b>2.83 × 10<sup>2</sup></b>
[Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3</sup> · [NaHCOO] <sup>4</sup>	1.31 × 10 <sup>5</sup>	5.55 × 10 <sup>6</sup>	1.50 × 10 <sup>7</sup>	4.54 × 10 <sup>7</sup>
[Mg(HCOO) <sub>2</sub> ] <sup>3</sup> · [NaNO <sub>3</sub> ] <sup>4</sup>	<b>1.03 × 10<sup>4</sup></b>	<b>2.89 × 10<sup>4</sup></b>	<b>1.03 × 10<sup>5</sup></b>	<b>4.09 × 10<sup>5</sup></b>
[Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3</sup> · [NaHCOO] <sup>4</sup>	1.10 × 10 <sup>4</sup>	2.47 × 10 <sup>6</sup>	6.66 × 10 <sup>6</sup>	1.35 × 10 <sup>7</sup>
[Sr(HCOO) <sub>2</sub> ] <sup>3</sup> · [NaNO <sub>3</sub> ] <sup>4</sup>	<b>7.28 × 10<sup>2</sup></b>	<b>6.53 × 10<sup>3</sup></b>	<b>5.30 × 10<sup>4</sup></b>	<b>4.05 × 10<sup>5</sup></b>
[Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3</sup> · [NaHCOO] <sup>4</sup>	<b>1.18 × 10<sup>1</sup></b>	<b>2.81 × 10<sup>3</sup></b>	<b>2.27 × 10<sup>4</sup></b>	<b>1.31 × 10<sup>5</sup></b>
[Ba(HCOO) <sub>2</sub> ] <sup>3</sup> · [NaNO <sub>3</sub> ] <sup>4</sup>	8.57 × 10 <sup>3</sup>	3.41 × 10 <sup>4</sup>	1.30 × 10 <sup>5</sup>	5.14 × 10 <sup>5</sup>

\* Выделено произведение растворимости стабильной пары солей.

всегда дает окончательный ответ о возможности протекания процесса конверсии в нужном направлении. Его следует подтвердить или опровергнуть на основании фазовой диаграммы тройной системы. Выбор для исследования температуры 25°С обусловлен минимальными затратами энергии при дальнейшем осуществлении процесса синтеза формиатов в промышленных условиях.

Фазовые равновесия в системе MgCl<sub>2</sub>–NaHCOO–H<sub>2</sub>O изучены по восьми сечениям. Пять сечений характеризуются переменным содержанием гексагидрата хлорида магния и постоянным соотношением формиат натрия : вода 5.0 : 95.0, 10.0 : 90.0, 20.0 : 80.0, 30.0 : 70.0, 45.0 : 55.0 (мас. %), три – переменным содержанием формиата натрия и постоянным соотношением гексагидрат хлорида магния : вода 5.0 : 95.0, 15.0 : 85.0, 25.0 : 75.0, 50.0 : 50.0. Система SrCl<sub>2</sub>–NaHCOO–H<sub>2</sub>O изучена по девяти сечениям: пять сечений характеризуются переменным содержанием гексагидрата хлорида стронция и постоянным соотношением формиат натрия : вода 10.0 : 90.0, 20.0 : 80.0, 30.0 : 70.0, 45.0 : 55.0 (мас. %), четыре сечения – переменным содержанием формиата натрия и постоянным соотношением гексагидрат хлорида стронция : вода 2.0 : 98.0, 10.0 : 90.0, 20.0 : 80.0, 40.0 : 60.0. В системе BaCl<sub>2</sub>–NaHCOO–H<sub>2</sub>O изучено восемь сечений, семь из которых характеризуются переменным содержанием дигидрата хлорида бария и постоянным соотношением формиат натрия : вода 5.0 : 95.0, 10.0 : 90.0, 15.0 : 85.0, 20.0 : 80.0, 25.0 : 75.0, 35.0 : 65.0, 45.0 : 55.0

(мас. %), восьмое – переменным содержанием формиата натрия и постоянным соотношением дигидрат хлорида бария : вода 2.0 : 98.0.

Исследования показали, что изотермы растворимости систем MCl<sub>2</sub>–NaHCOO–H<sub>2</sub>O состоят из трех ветвей кристаллизации, среди которых присутствует линия кристаллизации формиата щелочноземельного металла (рис. 1–3, табл. 2). Изотермы показателя преломления насыщенных растворов систем (рис. S1–S3) также подтверждают кристаллизацию трех твердых фаз. Установлено, что формиаты магния и стронция, хлорид бария кристаллизуются в виде дигидратов, формиаты бария и натрия – в виде безводных солей. Хлориды магния и стронция присутствуют в равновесной твердой фазе в виде гексагидратов.

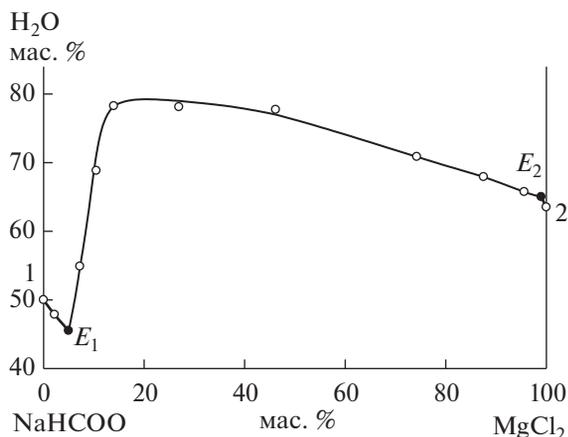
Система Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–NaHCOO–H<sub>2</sub>O исследована при помощи восьми сечений: четыре сечения исходят из вершины NaHCOO на сторону Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O с содержанием нитрата магния 5.0, 35.0, 50.0 и 65.0 мас. %, четыре сечения исходят из вершины Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на сторону NaHCOO–H<sub>2</sub>O в точки с концентрацией формиата натрия 5.0, 15.0, 30.0 и 45.0 мас. %. В системе Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–NaHCOO–H<sub>2</sub>O изучены четыре сечения, исходящие из вершины Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на сторону NaHCOO–H<sub>2</sub>O, с содержанием формиата натрия 5.0, 15.0, 25.0 и 45.0 мас. % и три сечения, исходящие из вершины NaHCOO на сторону Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O в точки с концентрацией нитрата стронция 2.5, 25.0 и 40.0 мас. %. Фазовые равновесия в системе

**Таблица 2.** Состав насыщенных растворов систем  $MCl_2-NaHCOO-H_2O$  при 25°C

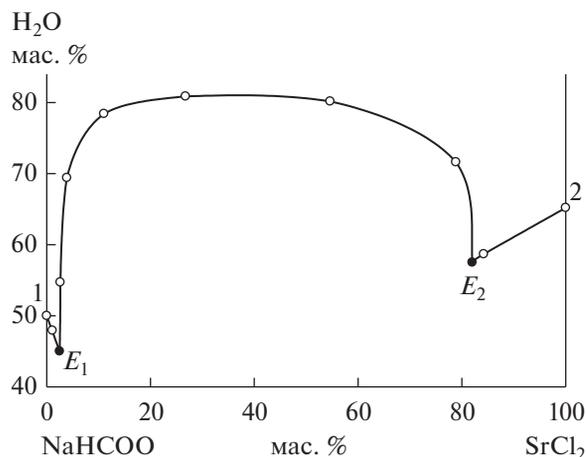
Состав раствора, мас. %			Солевой состав, мас. %		$n_D^{25}$	Равновесная твердая фаза
MgCl <sub>2</sub>	NaHCOO	H <sub>2</sub> O	MgCl <sub>2</sub>	NaHCOO		
0.0	50.0	50.0	0.0	100.0	1.3940	NaHCOO
1.1	51.0	47.9	2.2	97.8	1.3980	NaHCOO
2.7	51.8	45.5	5.0	95.0	1.4050	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O + NaHCOO
3.3	41.9	54.9	7.3	92.7	1.3920	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
3.3	27.9	68.8	10.5	89.5	1.3750	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
3.0	18.7	78.3	14.0	86.0	1.3595	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
5.9	16.0	78.1	26.9	73.1	1.3660	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
10.3	12.0	77.7	46.2	53.8	1.3750	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
21.6	7.5	70.9	74.3	25.7	1.3985	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
28.1	4.0	67.9	87.5	12.5	1.4080	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
32.8	1.5	65.7	95.6	4.4	1.4090	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
34.7	0.4	65.0	99.0	1.0	1.4350	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O + MgCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
36.5	0.0	63.5	100.0	0.0	1.4320	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
SrCl <sub>2</sub>	NaHCOO	H <sub>2</sub> O	SrCl <sub>2</sub>	NaHCOO		
0.0	50.0	50.0	0.0	100.0	1.3940	NaHCOO
0.6	51.5	47.9	1.1	98.9	1.3960	NaHCOO
1.4	53.6	45.0	2.5	97.5	1.4000	NaHCOO + Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
1.2	44.1	54.7	2.6	97.4	1.3910	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
1.2	29.4	69.4	3.9	96.1	1.3725	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
2.4	19.2	78.4	11.0	89.0	1.3610	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
5.1	14.0	80.9	26.8	73.2	1.3610	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
10.8	9.0	80.2	54.6	45.4	1.3620	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
22.4	6.0	71.6	78.9	21.1	1.3865	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
34.9	7.7	57.5	82.0	18.0	1.4175	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O + SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
34.8	6.5	58.7	84.2	15.8	1.4160	SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
34.8	0.0	65.2	100.0	0.0	1.4050	SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
BaCl <sub>2</sub>	NaHCOO	H <sub>2</sub> O	BaCl <sub>2</sub>	NaHCOO		
28.6	0.0	71.4	100.0	0.0	1.3800	BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
27.1	3.5	69.4	88.7	11.3	1.3840	BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
26.8	6.9	66.4	79.6	20.4	1.3890	BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
27.0	8.5	64.5	76.0	24.0	1.3960	BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O + Ba(HCOO) <sub>2</sub>
21.3	11.3	67.4	65.5	34.5	1.3890	Ba(HCOO) <sub>2</sub>
10.2	17.6	72.2	36.8	63.2	1.3700	Ba(HCOO) <sub>2</sub>
5.1	23.7	71.2	17.7	82.3	1.3690	Ba(HCOO) <sub>2</sub>
2.1	34.1	63.7	5.9	94.1	1.3775	Ba(HCOO) <sub>2</sub>
1.7	44.1	54.2	3.7	96.3	1.3880	Ba(HCOO) <sub>2</sub>
1.6	50.4	48.0	3.0	97.0	1.3980	Ba(HCOO) <sub>2</sub> + NaHCOO
0.8	50.5	48.7	1.6	98.4	1.3960	NaHCOO
0.0	50.0	50.0	0.0	100.0	1.3940	NaHCOO

Таблица 3. Состав насыщенных растворов систем  $M(\text{NO}_3)_2\text{--NaHCOO--H}_2\text{O}$  при 25°C

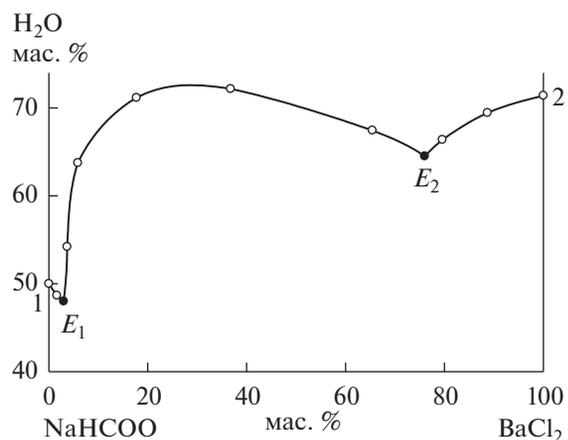
Состав раствора, мас. %			Солевой состав, мас. %		$n_D^{25}$	Равновесная твердая фаза
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$		
42.0	0.0	58.0	100.0	0.0	1.4290	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
40.5	3.5	56.0	92.0	8.0	1.4310	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
38.0	10	52.0	79.2	20.8	1.4350	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
30.0	10	60.0	75.0	25.0	1.4120	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
22.8	11.5	65.7	66.5	33.5	1.3965	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
15.7	12.5	71.8	55.6	44.4	1.3805	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7.7	25.5	66.8	23.2	76.8	1.3780	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3.0	42.5	54.5	6.6	93.4	1.3910	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2.0	50	48.0	3.8	96.2	1.3970	$\text{NaHCOO} + \text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1.5	50	48.5	3.0	97.0	1.3965	$\text{NaHCOO}$
0.0	50	50.0	0.0	100.0	1.3945	$\text{NaHCOO}$
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$		
48.0	0.0	52.0	100.0	0.0	1.4060	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
47.5	3.0	49.5	94.1	5.9	1.4110	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
46.5	8.5	45.0	84.5	15.5	1.4200	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
46.0	10.0	44.0	82.1	17.9	1.4225	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
35.5	10.5	54.0	77.2	22.8	1.3950	$\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
21.5	15.0	63.5	58.9	41.1	1.3820	$\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6.0	28.0	66.0	17.6	82.4	1.3690	$\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3.5	43.0	53.5	7.5	92.5	1.3905	$\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4.0	52.0	44.0	7.1	92.9	1.4035	$\text{NaHCOO} + \text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1.5	51.0	47.5	2.9	97.1	1.3980	$\text{NaHCOO}$
0.0	50.0	50.0	0.0	100.0	1.3945	$\text{NaHCOO}$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$		
9.5	0.0	90.5	100.0	0.0	1.3380	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
10.5	3.5	86	75.0	25.0	1.3490	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
14.5	12.8	72.7	53.1	46.9	1.3665	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
18.0	20.5	61.5	46.8	53.2	1.3825	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
19.0	22.0	59.0	46.3	53.7	1.3915	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ba}(\text{HCOO})_2$
14.5	24.8	60.7	36.9	63.1	1.3855	$\text{Ba}(\text{HCOO})_2$
9.5	28.5	62.0	25.0	75.0	1.3790	$\text{Ba}(\text{HCOO})_2$
5.2	35.0	59.8	12.9	87.1	1.3780	$\text{Ba}(\text{HCOO})_2$
2.0	44.1	53.9	4.3	95.7	1.3885	$\text{Ba}(\text{HCOO})_2$
1.5	49.5	49.0	2.9	97.1	1.3945	$\text{NaHCOO} + \text{Ba}(\text{HCOO})_2$
0.5	50.0	49.5	1.0	99.0	1.3945	$\text{NaHCOO}$
0.0	50.0	50.0	0.0	100.0	1.3945	$\text{NaHCOO}$



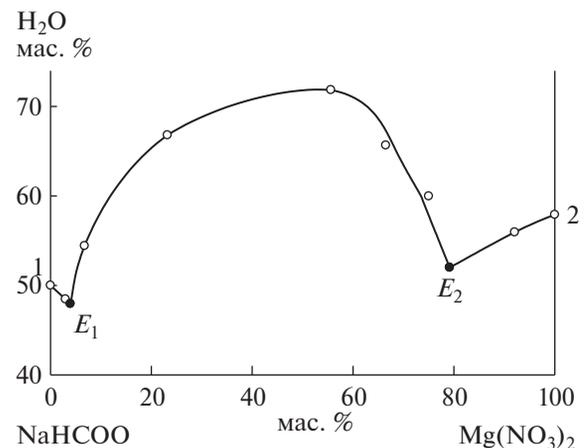
**Рис. 1.** Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  ( $1-E_1$ ),  $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$  ( $E_1-E_2$ ),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $E_2-2$ ). Изотерма растворимости системы  $\text{MgCl}_2-\text{NaHCOO}-\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  ( $1-E_1$ ),  $\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E_1-E_2$ ),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $E_2-2$ ).



**Рис. 2.** Изотерма растворимости системы  $\text{SrCl}_2-\text{NaHCOO}-\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  ( $1-E_1$ ),  $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E_1-E_2$ ),  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $E_2-2$ ).



**Рис. 3.** Изотерма растворимости системы  $\text{BaCl}_2-\text{NaHCOO}-\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  ( $1-E_1$ ),  $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$  ( $E_1-E_2$ ),  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E_2-2$ ).



**Рис. 4.** Изотерма растворимости системы  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2-\text{NaHCOO}-\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  ( $1-E_1$ ),  $\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E_1-E_2$ ),  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  ( $E_2-2$ ).

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{NaHCOO}-\text{H}_2\text{O}$  исследованы при помощи восьми сечений, четыре из которых исходят из вершины  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  на сторону  $\text{NaHCOO}-\text{H}_2\text{O}$  с содержанием формиата натрия 15.0, 25.0, 30.0 и 40.0 мас. %, два – из вершины  $\text{NaHCOO}$  на сторону  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$  в точки с концентрацией нитрата бария 1.0 и 8.0 мас. % и два сечения, исходящих из вершины воды на сторону  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{NaHCOO}$ , с соотношением  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 : \text{NaHCOO} = 25 : 75$  и  $75 : 25$ .

Изотермы растворимости систем  $\text{M}(\text{NO}_3)_2-\text{NaHCOO}-\text{H}_2\text{O}$  также состоят из трех ветвей кристаллизации, включающих линию кристаллизации формиата щелочноземельного металла (рис. 4–6,

табл. 3). Изотермы показателя преломления насыщенных растворов систем (рис. S4–S6) также подтверждают кристаллизацию трех твердых фаз. Формиаты магния и стронция кристаллизуются в виде дигидратов, формиаты бария и натрия, нитраты стронция и бария – в виде безводных солей. Нитрат магния присутствует в равновесной твердой фазе в виде гексагидрата.

Состав кристаллизующихся формиатов щелочноземельных металлов в хлоридных и нитратных системах подтвержден термогравиметрическим анализом.

Анализ образца формиата магния (рис. S7) показал, что соль кристаллизуется в виде дигидрата. В интервале температур 120–200°C наблюдается

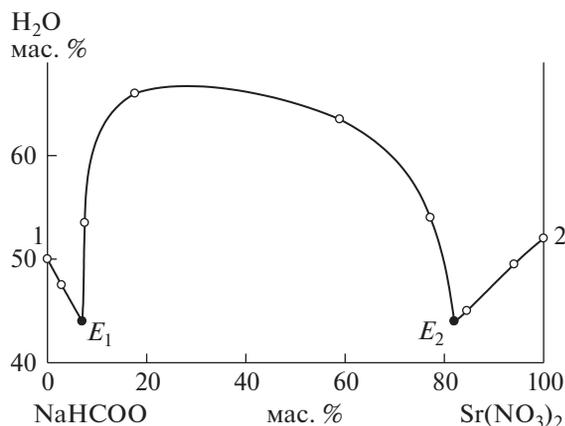


Рис. 5. Изотерма растворимости системы  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{NaHCOO}$ – $\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  (1– $E_1$ ),  $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E_1$ – $E_2$ ),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ( $E_2$ –2).

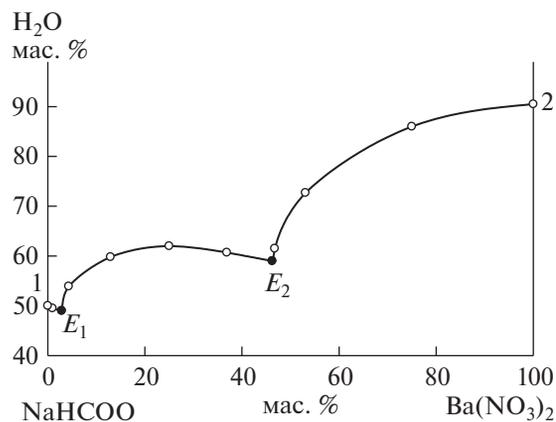


Рис. 6. Изотерма растворимости системы  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{NaHCOO}$ – $\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  (1– $E_1$ ),  $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$  ( $E_1$ – $E_2$ ),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $E_2$ –2).

обезвоживание (потеря массы – 23.71%, расчетное – 24.00%), в интервале 400–440°C происходит разложение безводного формиата магния до оксида магния [35, 36] (остаточная масса при 1000°C – 26.92%, расчетная – 26.67%).

Анализа образца формиата стронция показал, что эта соль также кристаллизуется в виде дигидрата (рис. S8). В интервале температур 80–100°C наблюдается обезвоживание (потеря массы – 16.37%, расчетная – 16.85%), в интервале 420–500°C происходит разложение безводного формиата стронция до карбоната стронция (потеря массы – 12.52%, расчетная – 14.05%), который, в свою очередь, в интервале 700–1000°C разлагается до оксида стронция [35] (остаточная масса – 48.81%, расчетная – 48.50%).

Анализ образца формиата бария показал кристаллизацию безводной соли (рис. S9). В интервале температур 90–110°C наблюдается удаление адсорбционной воды (потеря массы – 0.77%, в интервале температур 350–420°C наблюдается разложение безводного формиата бария до карбоната бария (остаточная масса – 85.95%, расчетная – 86.8%). Разложение карбоната бария до оксида бария происходит при температуре > 1000°C [35].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретический расчет и изучение растворимости в системах  $\text{MAn}_2$ – $\text{NaHCOO}$ – $\text{H}_2\text{O}$  при 25°C подтвердили принципиальную возможность получения формиатов магния, стронция и бария по обменной реакции между хлоридом или нитратом магния, стронция или бария и формиатом натрия. Наличие области кристаллизации формиата бария в нитратной системе показало, что определение стабильной пары солей путем расчета

произведения их растворимости не всегда соответствует действительности. Экспериментально доказано, что в системе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{NaHCOO}$ – $\text{H}_2\text{O}$  протекает реакция обменного разложения солей с образованием формиата бария. Для определения оптимальных концентрационных параметров синтеза формиатов щелочноземельных металлов из формиата натрия необходимо изучение четверных взаимных систем  $\text{Na}^+$ ,  $\text{M}^{2+}$ || $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{An}^-$ – $\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{An} = \text{Cl}^-$  или  $\text{NO}_3^-$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра “Рациональное недропользование”, 2022 г.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу DOI: 10.31857/S0044457X2210035X

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 3. С. 134.
2. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Орлова В.Т. и др. // Химическая технология. 2012. Т. 13. № 5. С. 257.
3. Ачкеева М.В., Романюк Н.В., Фролова Е.А. и др. // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 3. С. 139.
4. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Николаев В.В. и др. // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 8. С. 449.
5. Корчунов И.В., Свентская Н.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 7. С. 50.

6. *Heikal M.* // Cement Concrete Research. 2004. V. 34. № 6. P. 1051. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.11.015>
7. *Коваленко С.В., Валетдинов Р.Ф., Елин О.Л. и др.* Комплексная добавка в бетонные смеси и строительные растворы. Пат. РФ 2389702. 2010.
8. *Вовк А.И., Ковалев А.Ф., Шамсутдинов И.З.* Ингибитор коррозии арматуры. Пат. РФ 2527467. 2014.
9. *Кузьмин П.Г., Тиханов А.П., Трубицын М.А. и др.* Способ изготовления отделочных строительных материалов для выравнивания и закрепления бетонных, оштукатуренных, деревянных и других поверхностей. Пат. РФ 2307112. 2007.
10. *Корнеев В.И., Нуждина Н.И., Петров С.И. и др.* Смесь для приклеивания плит. Пат. РФ 2493121. 2013.
11. *Сватовская Л.Б., Соловьева В.Я., Степанова И.В. и др.* Сырьевая смесь. Пат. РФ 2278840. 2006.
12. *Баяндин М.В., Богомолов В.Г., Кленовский Д.В. и др.* Способ выработки кожи. Пат. РФ 2502807. 2013.
13. *Сарафанова Л.А.* Пищевые добавки: энциклопедия. СПб.: Гиорд, 2004. 808 с.
14. *Вендило А.Г., Факеев А.А.* Способ получения формиата кальция. Пат. RU 2564856. 2015.
15. *Черников Д.Л.* Способ подготовки зерна пшеницы к помолу и обработки зерна консервантом от картофельной болезни и плесени. Пат. РФ 2422205. 2011.
16. *Вендель Ф., Брюггеманн О., Пток А.* Косметические препараты на основе молекулярно впечатанных полимеров. Пат. РФ 2499607. 2013.
17. *Гаврилов А.В., Денисенко В.И., Юнаков П.А. и др.* Средство для дезинфекции. Пат. РФ 2466743. 2012.
18. *DeLuca H.F.* Calcium Formate for Use as a Dietary Supplement. Pat. US 2014/0155360. 2014.
19. *Armbrust R., Baur P.* Calcium Formiate Fertiliser. Pat. WO 2008/058936. 2008.
20. *Gariess J., Geraedts G., Siebenlist H. et al.* Composition for the Treatment and/or Prevention of Fire Blight. Pat. US 2013/023760. 2013.
21. Preservation of Wood with Potassium Formate or Calcium Formate. Pat. EP 1404497. 2007.
22. *Факеев А.А., Вендило А.Г.* Способ получения формиата бария. Пат. RU 2564857. 2015. Б.И. № 28.
23. *Gorski A., Kragnicka A.D.* // J. Therm. Analysis. 1987. V. 32. P. 1895.
24. *Полур З., Хике М., Хинце Д.* Получение Cu/Zn/Al-катализаторов формиатным способом. Пат. RU 2372987. 2009. Б.И. № 32.
25. *Xufeng Yu., Jingyu Ch.* Method for preparing calcium formate from carbon monoxide and calcium hydroxide. Pat. CN 101880223. 2010.
26. *Факеев А.А., Вендило А.Г.* Способ получения безводного формиата стронция. Пат. RU 2564858. 2015. Б.И. № 28.
27. *Викторов М.М.* Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1972. 462 с.
28. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Л.: Химия, 1974. 1557 с.
29. *Gordenchuk A.D., Kudryashova O.S.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. № 4. P. 591. <https://doi.org/>. [*Горденчук А.Д., Кудряшова О.С.* // Химическая технология. 2017. № 7. С. 291.] <https://doi.org/10.1134/S0040579518050147>
30. *Gordenchuk A.D., Kudryashova O.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 8. P. 1099. [*Горденчук А.Д., Кудряшова О.С.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1102.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617080083>
31. *Горденчук А.Д., Елохов А.М., Кудряшова О.С., Поляков А.Ю.* Способ получения формиата кальция. Пат. РФ 2665469. 2018. Б.И. № 25.
32. *Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д.* // Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5. № 11. С. 2630.
33. *Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В.* Справочник по растворимости. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1. Кн. 1—2.
34. *Balarew C., Tepavitcharova S., Rabadjieva D. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2001. V. 30. № 1. P. 1.
35. *Canning R., Hughes M.A.* // Thermochim. Acta. 1973. V. 6. № 4. P. 399.
36. *Dollimore D., Gupta J.P., Nowell D.V.* // Thermochim. Acta. 1979. V. 30. P. 339.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 541.123.6 + 549.76

**ДРЕВО ФАЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ТРЕУГОЛЬНИКА  
NaBr–BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub> И ТЕТРАЭДРА NaBr–BaBr<sub>2</sub>–BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub>  
СИСТЕМЫ Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**© 2022 г. М. А. Сухаренко<sup>а</sup>\*, И. К. Гаркушин<sup>а</sup>, В. Т. Осипов<sup>а</sup>, А. В. Радченко<sup>а</sup><sup>а</sup>Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: sukharenko\_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 03.06.2022 г.

Принята к публикации 04.06.2022 г.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование стабильных элементов четырехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Проведено разбиение на симплексы на основе теории графов и построено древо фаз, которое имеет линейное строение и состоит из стабильного тетраэдра и пентатопы, разделенных секущим треугольником. Для стабильных элементов древа фаз проведен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз с учетом элементов ограничения, в которых одновременно присутствуют молибдаты и вольфраматы натрия и бария, обладающие изоструктурными свойствами и образующие после расплавления и кристаллизации единую фазу — непрерывный ряд твердых растворов. Экспериментальное исследование системы выполнено методами ДТА и РФА. Установлено отсутствие в стабильных элементах системы точек невариантных равновесий и выявлена устойчивость непрерывных рядов твердых растворов на основе молибдатов и вольфраматов натрия и бария. Определены температуры плавления и составы сплавов, отвечающих точкам, лежащим на моновариантной кривой.

**Ключевые слова:** физико-химический анализ, фазовые диаграммы, вольфрамат бария, молибдат бария, непрерывный ряд твердых растворов

**DOI:** 10.31857/S0044457X22100415**ВВЕДЕНИЕ**

Исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах и построение фазовых диаграмм на их основе являются важнейшим этапом разработки новых составов функциональных материалов. Молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов обладают рядом ценных свойств и находят широкое применение в различных областях промышленности, медицине и науке. Например, они используются как высокоэффективные материалы для ВКР-лазеров, в различных электрохимических устройствах, а также в качестве нелинейно-оптических и лазерных сред [1–3]. В медицине наночастицы вольфрамата бария используют в лучевой терапии.

Исследование фазовых равновесных состояний в многокомпонентных системах из солей, оксидов и органических соединений является актуальной задачей современного материаловедения, решением которой занимаются российские и зарубежные ученые [4–14]. Изучение фазовых равновесий в системах с участием галогенидов и кислородсодержащих солей щелочных и щелочнозе-

мельных металлов представлено в работах [15–21], однако системы с участием молибдатов и вольфраматов остаются недостаточно изученными.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Четырехкомпонентная взаимная система Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> состоит из шести индивидуальных веществ, термические и термодинамические свойства которых приведены в табл. 1 [22, 23]. Развертка граничных элементов системы представлена на рис. 1.

Разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> проведено на основе теории графов путем составления матрицы смежности и решения логического выражения [24]. Матрица смежности исследуемой системы представлена в табл. 2.

На основании данных табл. 2 составлено логическое выражение (ЛВ), представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

**Таблица 1.** Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ

Вещество	$M$ , г/моль	$T_{пл}$ , °C	$T_{ф.п}$ , °C	$-\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	Ссылка
NaBr	102.89	747	–	361.4	349.4	[21]
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	293.83	698	$\alpha \rightarrow \beta$ 576	1470.0	1356.1	[21]
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	205.92	688	$\beta \rightarrow \gamma$ 589	1469.0	1355.2	[21]
			$\alpha \rightarrow \beta$ 451			
BaBr <sub>2</sub>	297.14	857	$\beta \rightarrow \gamma$ 585	757.8	738.6	[22]
			$\gamma \rightarrow \delta$ 635			
BaWO <sub>4</sub>	385.16	1475	–	1698.7	1591.6	[22]
BaMoO <sub>4</sub>	297.27	1458	–	1533.3	1426.7	[22]

**Таблица 2.** Матрица смежности системы Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Вещество	Индекс	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
NaBr	X <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	1
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	X <sub>2</sub>		1	1	0	1	1
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	X <sub>3</sub>			1	0	1	1
BaBr <sub>2</sub>	X <sub>4</sub>				1	1	1
BaMoO <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>					1	1
BaWO <sub>4</sub>	X <sub>6</sub>						1

$$ЛВ = (X_2 + X_4)(X_3 + X_4). \quad (1)$$

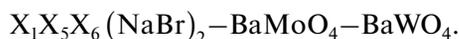
Решая полученное логическое выражение с учетом закона поглощения, получим набор однородных несвязанных графов:

$$ЛВ = X_2X_3 + X_4. \quad (2)$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов получена совокупность симплексов:



Общие элементы смежных симплексов образуют стабильный секущий элемент (стабильный треугольник):



Исходя из проведенного разбиения построено древо фаз системы (рис. 2), имеющее линейное строение и состоящее из стабильного тетраэдра (NaBr)<sub>2</sub>–BaBr<sub>2</sub>–BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub> и стабильного пентагопа (NaBr)<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub>, разделенных секущим треугольником (NaBr)<sub>2</sub>–BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub>.

На основании полученного древа фаз выполнен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в каждом симплексе системы. Кристаллические решетки молибдатов и вольфраматов натрия

и бария обладают изоструктурным строением и близостью ионных радиусов как MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0.254 нм), WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0.257 нм), так и Mo<sup>+6</sup> (0.055 нм), W<sup>+6</sup> (0.056 нм) [25]. Поэтому в двойных системах ограничения Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, BaMoO<sub>4</sub> и BaWO<sub>4</sub> образуют единую фазу – непрерывный ряд твердых растворов Na<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> и BaMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> соответственно. Благодаря этому в стабильных и секущих элементах древа фаз возможны четыре варианта прогноза:

– непрерывные ряды твердых растворов бинарных систем Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub> являются стабильными в образуемых ими тройных и четверных системах. В данном случае в стабильном треугольнике будут кристаллизовать-

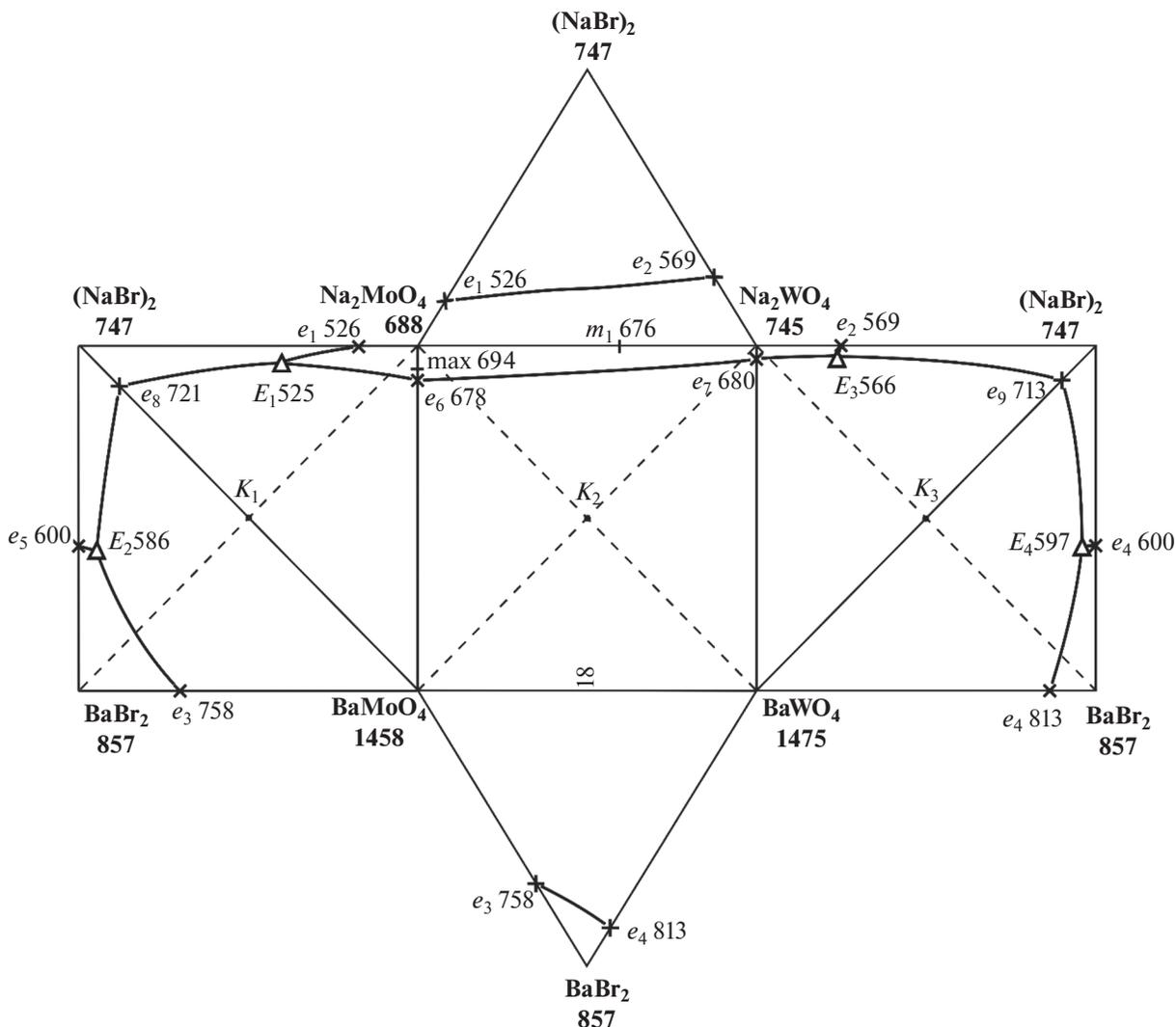


Рис. 1. Развертка граничных элементов четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ .

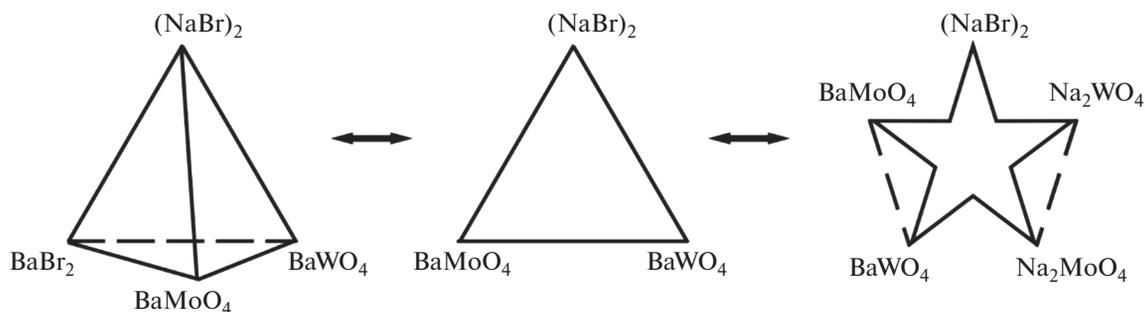


Рис. 2. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ .

ся две твердые фазы:  $\text{NaBr}$  и непрерывный ряд твердых растворов (НТР)  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , в стабильном тетраэдре и пентагопе – по три твердые фазы:  $\text{NaBr}$ ,  $\text{BaBr}_2$ , НТР  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{NaBr}$ ,

НТР  $\text{Na}_{2(1-y)}\text{Ba}_y\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , НТР  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  соответственно;

– непрерывные ряды твердых растворов бинарной системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  остаются

стабильными в образуемых ими тройных и четверных системах, а НРТР бинарной системы  $\text{BaMoO}_4\text{--BaWO}_4$  – нет. В этом случае в стабильном треугольнике будут кристаллизоваться три твердые фазы:  $\text{NaBr}$ , ОТР (ограниченный ряд твердых растворов) на основе  $\text{BaMoO}_4$  и ОТР на основе  $\text{BaWO}_4$ ; в стабильном тетраэдре – четыре твердые фазы:  $\text{NaBr}$ ,  $\text{BaBr}_2$ , ОТР на основе  $\text{BaMoO}_4$  и ОТР на основе  $\text{BaWO}_4$ ; в стабильном пентагопе – четыре твердые фазы:  $\text{NaBr}$ , НРТР на основе молибдата и вольфрамата натрия, ОТР на основе  $\text{BaMoO}_4$  и ОТР на основе  $\text{BaWO}_4$ ;

– непрерывные ряды твердых растворов бинарной системы  $\text{BaMoO}_4\text{--BaWO}_4$  остаются стабильными в образуемых ими тройных и четверных системах, а НРТР бинарной системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  – нет. В данном случае в стабильном треугольнике будут две кристаллизующиеся фазы:  $\text{NaBr}$  и НРТР  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ; в стабильном тетраэдре – три кристаллизующиеся фазы:  $\text{NaBr}$ ,  $\text{BaBr}_2$  и  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ; в стабильном пентагопе – четыре кристаллизующиеся фазы:  $\text{NaBr}$ , ОТР на основе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , ОТР на основе  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , НРТР  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ;

– непрерывные ряды твердых растворов бинарных систем  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{BaMoO}_4\text{--BaWO}_4$  не являются стабильными в образуемых ими тройных и четверных системах. В таком случае в стабильном треугольнике будут наблюдаться три кристаллизующиеся фазы:  $\text{NaBr}$ , ОТР на основе  $\text{BaMoO}_4$  и ОТР на основе  $\text{BaWO}_4$ ; в стабильном тетраэдре – четыре кристаллизующиеся фазы:  $\text{NaBr}$ ,  $\text{BaBr}_2$ , ОТР на основе  $\text{BaMoO}_4$  и ОТР на основе  $\text{BaWO}_4$ ; в стабильном пентагопе – пять твердых фаз:  $\text{NaBr}$ , ОТР на основе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , ОТР на основе  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , ОТР на основе  $\text{BaMoO}_4$  и ОТР на основе  $\text{BaWO}_4$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приведем имеющиеся в литературе данные по элементам ограничения четырехкомпонентной взаимной системы. Концентрации всех веществ выражены в молярных концентрациях эквивалентов.

### *Двухкомпонентные системы с общим катионом*

**Двухкомпонентная система  $(\text{NaBr})_2\text{--Na}_2\text{MoO}_4$**  – эвтектика  $e_1$  при температуре  $526^\circ\text{C}$  и составе  $82.4\% (\text{NaBr})_2 + 17.6\% \text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Твердые фазы –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{NaBr}$  [26].

**Двухкомпонентная система  $(\text{NaBr})_2\text{--Na}_2\text{WO}_4$**  – двойная эвтектика  $e_2$  образуется при  $569^\circ\text{C}$  и составе  $75.0\% \text{Na}_2\text{WO}_4 + 25.0\% (\text{NaBr})_2$ . Твердые фазы –  $\text{NaBr}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  [21].

**Двухкомпонентная система  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$**  – непрерывный ряд твердых растворов с минимумом  $m$  при  $676^\circ\text{C}$  и  $40.0\% \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 60.0\% \text{Na}_2\text{WO}_4$ . Твердые фазы –  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [27].

**Двухкомпонентная система  $\text{BaBr}_2\text{--BaMoO}_4$**  – эвтектика  $e_3$  с температурой плавления  $758^\circ\text{C}$  и составом  $70.0\% \text{BaBr}_2 + 30.0\% \text{BaMoO}_4$ . Твердые фазы –  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaMoO}_4$  [27].

**Двухкомпонентная система  $\text{BaBr}_2\text{--BaWO}_4$**  – эвтектика  $e_4$  с температурой плавления  $813^\circ\text{C}$  и составом  $86.5\% \text{BaBr}_2 + 13.5\% \text{BaWO}_4$ . Твердые фазы –  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaWO}_4$  [21].

**Двухкомпонентная система  $\text{BaMoO}_4\text{--BaWO}_4$**  – непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов. Твердая фаза –  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [25].

### *Двухкомпонентные системы с общим анионом*

**Двухкомпонентная система  $(\text{NaBr})_2\text{--BaBr}_2$**  – эвтектика  $e_5$  с температурой плавления  $600^\circ\text{C}$  и составом  $57.1\% \text{BaBr}_2 + 42.9\% (\text{NaBr})_2$ . Твердые фазы –  $\text{NaBr}$ ,  $\text{BaBr}_2$  [27].

**Двухкомпонентная система  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4$**  – эвтектика  $e_6$  при температуре  $678^\circ\text{C}$  и составе  $90.3\% \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 9.7\% \text{BaMoO}_4$ , ограниченный ряд твердых растворов на основе молибдата натрия с максимумом  $m_{\text{Na}}$  при температуре  $694^\circ\text{C}$ . Твердые фазы – ОТР на основе  $\gamma\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{BaMoO}_4$  [27].

**Двухкомпонентная система  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--BaWO}_4$**  – эвтектика  $e_7$  при  $680^\circ\text{C}$  и составе  $96.0\% \text{Na}_2\text{WO}_4 + 4\% \text{BaWO}_4$ . Твердые фазы –  $\text{BaWO}_4$  и ОТР на основе  $\gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$  [21].

### *Трехкомпонентные системы*

**Трехкомпонентная система  $(\text{NaBr})_2\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$** . НРТР на основе молибдата и вольфрамата натрия являются устойчивыми. В системе кристаллизуются две фазы:  $\text{NaBr}$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [28].

**Трехкомпонентная система  $\text{BaBr}_2\text{--BaMoO}_4\text{--BaWO}_4$** . НРТР на основе молибдата и вольфрамата бария не распадаются. В системе кристаллизуются две фазы:  $\text{BaBr}_2$  и  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [28].

### *Трехкомпонентные взаимные системы*

**Трехкомпонентная взаимная система  $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}$**  является эвтектической. Стабильная диагональ  $(\text{NaBr})_2\text{--BaMoO}_4$  разбивает квадрат составов на два стабильных треугольника, в каждом из которых образуется тройная эвтектика. Координаты тройных и квазитройной эвтектик приведены в табл. 3 [20].

**Таблица 3.** Координаты тройных и квазитройной эвтектик в трехкомпонентной взаимной системе  $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ 

Точка	Содержание вещества, экв. %				$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Твердые фазы
	NaBr	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{BaBr}_2$	$\text{BaMoO}_4$		
$e_8$	89			11	721	NaBr, $\text{BaMoO}_4$
$E_1$	42	53		5	525	NaBr, $\beta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ , $\text{BaMoO}_4$
$E_2$	37		60	3	586	NaBr, $\text{BaBr}_2$ , $\text{BaMoO}_4$

**Таблица 4.** Координаты тройных и квазитройной эвтектик в трехкомпонентной взаимной системе  $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ 

Точка	Содержание вещества, экв. %				$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Твердые фазы
	NaBr	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$\text{BaBr}_2$	$\text{BaWO}_4$		
$e_9$	90			10	713	NaBr, $\text{BaWO}_4$
$E_3$	25	74.5		0.5	566	NaBr, $\text{BaBr}_2$ , $\text{BaMoO}_4$
$E_4$	42	53		5	597	NaBr, $\beta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ , $\text{BaMoO}_4$

**Трехкомпонентная взаимная система**

$\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$  также является эвтектической. Квадрат составов разбивается стабильной секущей  $(\text{NaBr})_2\text{-BaWO}_4$  на два стабильных треугольника. Температуры плавления и составы тройных и квазитройной эвтектик приведены в табл. 4 [21].

**Трехкомпонентная взаимная система**

$\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  — образуются непрерывные ряды твердых растворов без экстремумов. Твердые фазы —  $\text{Na}_{2(1-y)}\text{Ba}_y\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [25].

Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе  $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  и элементах ее ограничения проводили с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) на установке с верхним подводом термопар [29]. Установка включает печь шахтного типа, в которую опускаются платиновые микротигли (изделия № 108-3 по ГОСТ 13498-68) с исследуемым составом и индифферентным веществом — свежeproкаленным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ч. д. а.). Холодные спаи термостатировали при  $0^\circ\text{C}$  с помощью сосуда Дьюара с тающим льдом. Сигнал от термопар поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал с выводом на компьютер. Фиксировали температурную и дифференциальную кривые [29]. Градуировку термопар осуществляли по известным температурам плавления полиморфных модификаций безводных неорганических солей [22, 23]. Исследования проводили до  $750^\circ\text{C}$ .

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 К/мин. Точность измерения тем-

ператур составляла  $\pm 2.5^\circ\text{C}$  при точности взвешивания составов на аналитических весах  $\pm 0.0001$  г. Составы всех смесей, приведенных в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры — в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с помощью метода Дебая–Шеррера (метод порошка) [30] на дифрактометре Arl X'tra. Прибор сконструирован по принципу вертикальной геометрии Брэгга–Брентано. Съемку дифрактограмм проводили в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с никелевым  $\beta$ -фильтром. Режим съемки образца: напряжение на трубке 35 кВ, ток рентгеновской трубки 10 мА, скорость съемки 1 град/мин, угловые отметки через  $\theta = 1^\circ$ . Образцы для РФА отжигали в платиновых тиглях при температуре на 10–20 $^\circ\text{C}$  ниже температур конечного затвердевания расплавов в течение 2 ч, затем закаляли во льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям  $d$  (нм) и относительным интенсивностям  $I/I_0$  (%) рефлексов с использованием картотеки ICDD и программы PCPDFWIN. Съемка рентгенограмм проведена в лаборатории РФА кафедры физики СамГТУ.

В работе использовали следующие реактивы: NaBr марки “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %),  $\text{BaBr}_2$  “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %),  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  “ч.” (содержание основного вещества 99.0 мас. %),  $\text{BaWO}_4$  “ч.” (содержание основного вещества 99.0 мас. %),  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  “ч. д. а.” (содержание основного вещества 99.5 мас. %),  $\text{BaMoO}_4$  “ч.” (содержание ос-

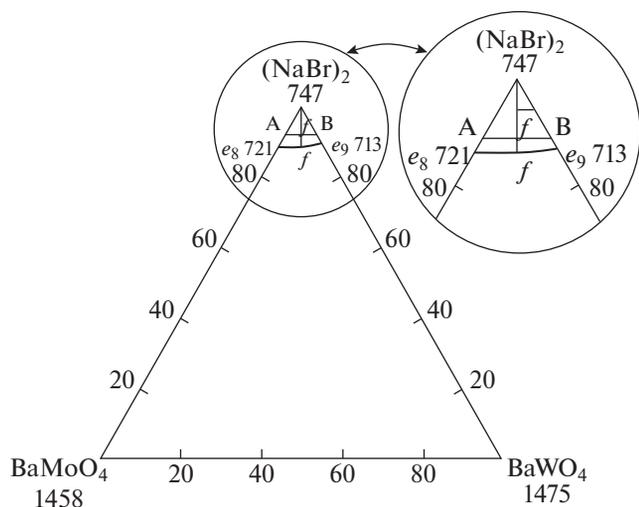


Рис. 3. Проекция фазового комплекса секущего треугольника NaBr–BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub> на треугольник составов.

новного вещества 99.0 мас. %). Температуры плавления исходных солей, кроме тугоплавких BaMoO<sub>4</sub> и BaWO<sub>4</sub>, определенные методом ДТА (при точности измерения ±2.5°C) равны: NaBr – 747°C, BaBr<sub>2</sub> – 857°C, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – 698°C, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – 688°C, т.е. влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительно. Таким образом, были приняты литературные данные для всех солей [22, 23]. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с осушителем (силикагель).

**Секущий треугольник (NaBr)<sub>2</sub>–BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub>** экспериментально изучен методом ДТА. Проекция фазового комплекса на треугольник составов секущего треугольника (NaBr)<sub>2</sub>–BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub> представлена на рис. 3. Треугольник образован двумя квазибинарными системами эвтектического типа ((NaBr)<sub>2</sub>–BaMoO<sub>4</sub> и (NaBr)<sub>2</sub>–BaWO<sub>4</sub>) и двойной системой с непрерывным рядом твердых растворов (BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub>). Исследованием политермических разрезов АВ (А [92% NaBr + 8% BaMoO<sub>4</sub>], В [92% NaBr + 8% BaWO<sub>4</sub>]) и NaBr →  $\bar{f}$  → *f*, представленных на рис. 4 и 5 соответственно, выявлены температура плавления и состав сплава, соответствующего точке *f* (718°C, 90% (NaBr)<sub>2</sub> + 5% BaMoO<sub>4</sub> + 5% BaWO<sub>4</sub>), лежащей на моновариантной кривой *e*<sub>8</sub>*e*<sub>9</sub>.

Для подтверждения состава твердых фаз был проведен рентгенофазовый анализ образца состава, соответствующего точке *f* (90% (NaBr)<sub>2</sub> + 5% BaMoO<sub>4</sub> + 5% BaWO<sub>4</sub>). Смесь из 0.8188 г NaBr, 0.0851 г BaMoO<sub>4</sub>, 0.0961 г BaWO<sub>4</sub> гомогенизировали в ацетоне, помещали в печь шахтного типа,

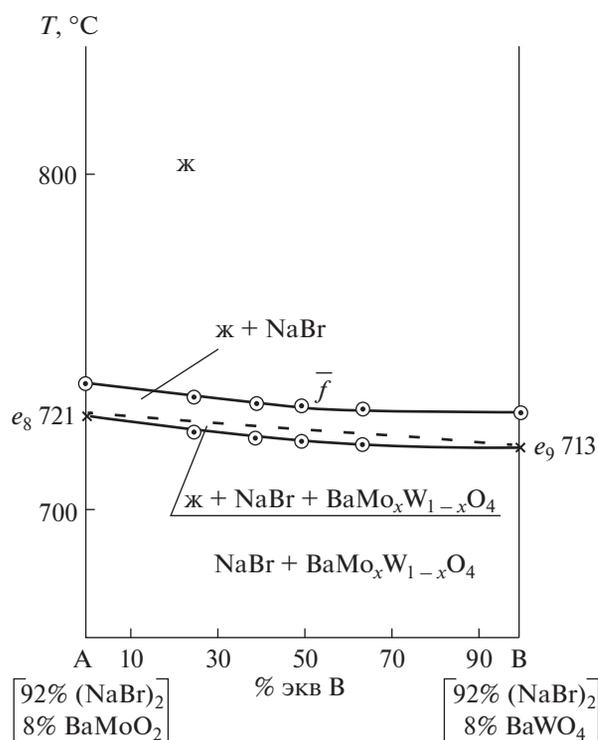


Рис. 4. T–x-диаграмма политермического разрез АВ.

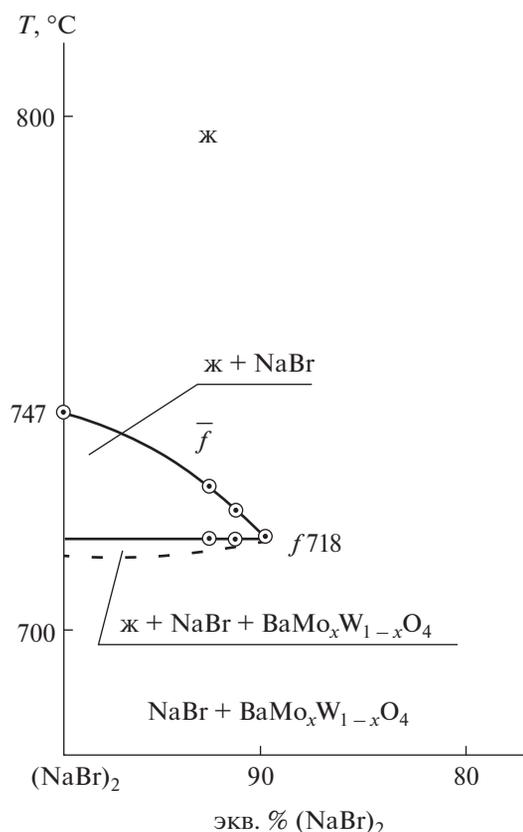


Рис. 5. T–x-диаграмма политермического разреза NaBr →  $\bar{f}$  → *f*.

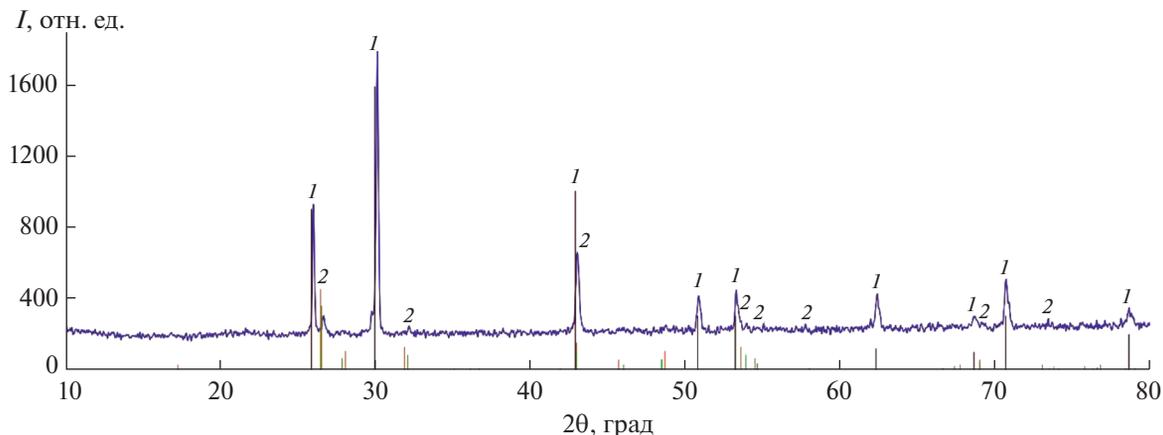


Рис. 6. Дифрактограмма сплава состава, соответствующего точке *f* (90% NaBr + 5% BaMoO<sub>4</sub> + 5% BaWO<sub>4</sub>) (1 – NaBr, 2 – Ba<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>).

расплавляли, снижали температуру до 700°C и выдерживали в течение 2 ч. Дифрактограмма закаленного во льду образца показана на рис. 6, данные дифрактограммы приведены в табл. 5. В образце установлены следующие твердые фазы: NaBr, BaMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>.

**Стабильный тетраэдр (NaBr)<sub>2</sub>–BaBr<sub>2</sub>–BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub>** исследован методом ДТА. Развертка граничных элементов стабильного тетраэдра представлена на рис. 7. Для экспериментального исследования стабильного тетраэдра в объеме кристаллизации бромида бария было выбрано двумерное политермическое сечение *abc* (*a* [22% (NaBr)<sub>2</sub> + 78% BaBr<sub>2</sub>]; *b* [22% BaMoO<sub>4</sub> + 78% BaBr<sub>2</sub>], *c* [22% BaWO<sub>4</sub> + 78% BaBr<sub>2</sub>], рис. 8. В данном сечении был изучен одномерный политермический разрез CD (C [96% *a* + 4% *b*]; D [96% *a* +

+ 4% *c*]), рис. 9. Исследованием серии политермических разрезов *a* →  $\bar{d}$  →  $\bar{d}$  и BaBr<sub>2</sub> →  $\bar{d}$  →  $\bar{d}$  (рис. 10, 11) выявлены температура плавления и состав сплава, соответствующий точке *d* (588°C, 35% (NaBr)<sub>2</sub> + 0.7% BaMoO<sub>4</sub> + 0.7% BaWO<sub>4</sub> + + 63.5% BaBr<sub>2</sub>), лежащей на моновариантной кривой *E*<sub>2</sub>*E*<sub>3</sub>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исследуемой четырехкомпонентной взаимной системе Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> тройные эвтектики образуются в двух смежных тройных взаимных системах: Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а в двух тройных системах

Таблица 5. Данные рентгенограммы сплава состава, соответствующего точке *f* (90% NaBr + 5% BaMoO<sub>4</sub> + 5% BaWO<sub>4</sub>)

Образец		фаза	NaBr (1)		BaMoO <sub>4</sub> (2)		BaWO <sub>4</sub> (2)	
<i>d</i> × 10 <sup>-1</sup> нм	<i>I</i> , %		<i>d</i> × 10 <sup>-1</sup> нм					
3.62	51.15	(1)	3.441560	57				
3.36	18.99	(2)			3.357000	100	3.367000	100
2.96	100	(1)	2.980470	100				
2.79	13.52	(2)			2.789000	25	2.805000	30
2.87	36.48	(1)	2.980470	100				
2.10	23.68	(2)			2.104000	30	2.104000	35
1.72	24.74	(1)	1.797290	20				
1.71	15.37	(1)	1.720780	19				
1.49	23.15	(1)	1.490240	8				
1.36	16.52	(1)	1.367540	7				
1.33	28.45	(1)	1.332910	20				
1.22	20.41	(1)	1.216770	13				

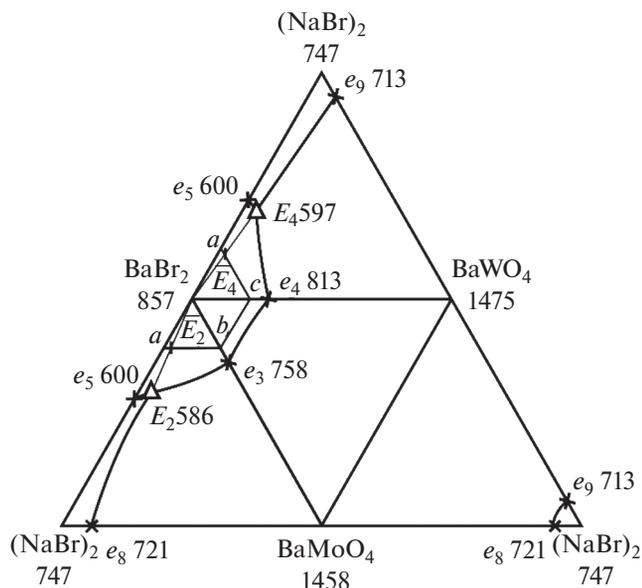


Рис. 7. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра NaBr–BaBr<sub>2</sub>–BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub>.

Na<sup>+</sup>||Br<sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и в одной тройной взаимной системе Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> образуются непрерывные ряды твердых растворов на основе молибдатов и вольфрамов натрия и бария. Это является условием отсутствия точек невариантных равновесий в четырехкомпонентной взаимной системе.

Разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> конверсионным методом позволило построить древо фаз системы. Оно имеет линейное строение и состоит из стабильного тетраэдра и пентагопа, разделенных секущим треугольником. В стабильных и секущих элементах древа фаз присутствуют молибдаты и вольфраматы натрия и бария, которые имеют изоморфное строение и после расплавления образуют единую твердую фазу. Поэтому в стабильных элементах могут быть четыре варианта прогноза кристаллизующихся фаз.

Экспериментальные исследования, проведенные методами ДТА и РФА, подтвердили вариант прогноза кристаллизующихся фаз, который предполагает устойчивость твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата бария. В секущем треугольнике (NaBr)<sub>2</sub>–BaMoO<sub>4</sub>–BaWO<sub>4</sub> фазовые равновесия исследованы методом ДТА. На T–x-диаграмме политермического разреза АВ видно отсутствие эффектов, соответствующих третичной кристаллизации, что свидетельствует об отсутствии тройных точек невариантных равновесий и устойчивости НРТР BaMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>. Линия первичной кристаллизации представлена

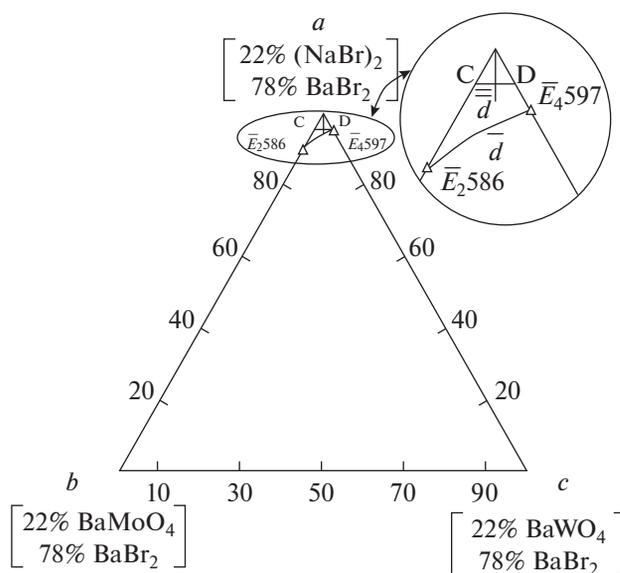


Рис. 8. Политермическое сечение abc.

в виде плавной кривой и соответствует кристаллизации из расплава бромида натрия. Линия вторичной кристаллизации представлена в виде “линзы” и соответствует совместной кристаллизации бромида натрия и твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата бария. Фазовая диаграмма представлена следующими полями:

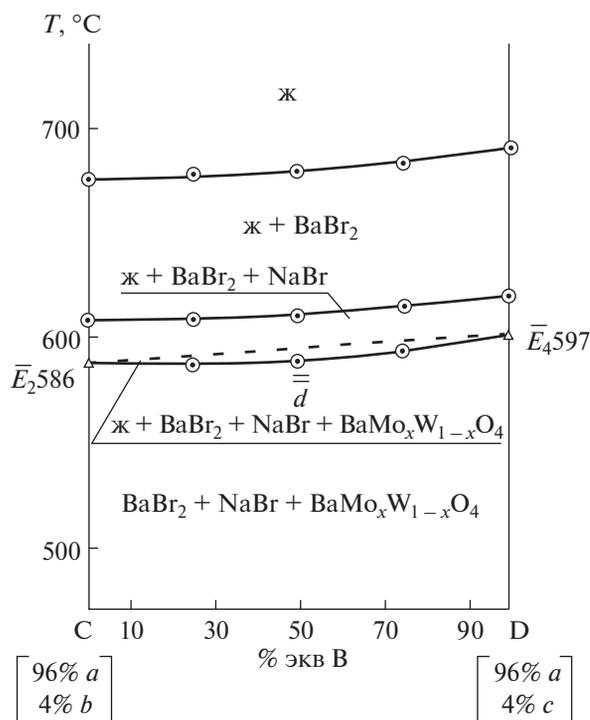


Рис. 9. T–x-диаграмма политермического разреза CD.

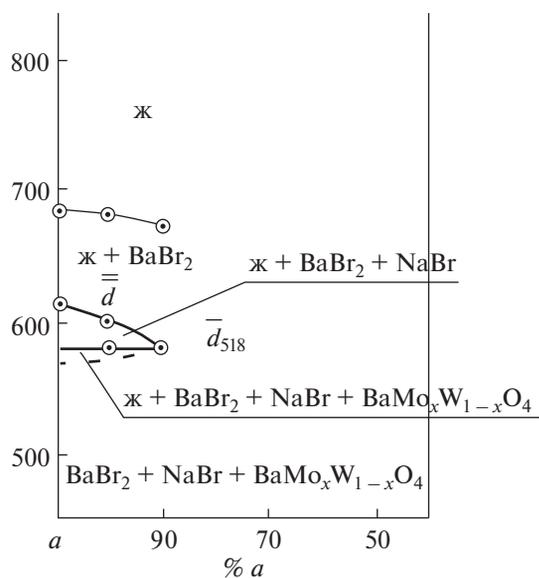


Рис. 10.  $T$ - $x$ -диаграмма политермического разреза  $a \rightarrow \bar{d} \rightarrow d$ .

выше линии ликвидуса — поле жидкости; между ликвидусом и “линзой” — поле совместного сосуществования жидкости и кристаллов бромида натрия; внутри линзы — поле совместного сосуществования жидкости и кристаллов бромида натрия и НРТР  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ; ниже солидуса (“линзы”) — поле совместного сосуществования двух твердых фаз:  $\text{NaBr}$  и  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Экспериментально определены координаты (температура плавления и состав) точки  $f$ , лежащей на моновариантной кривой  $e_8e_9$ , установлено отсутствие экстремумов на  $T$ - $x$ -диаграмме. Любому составу, соответствующему точке на моновариантной кривой  $e_8e_9$ , соответствует фазовое равновесие  $\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Проекция фазового комплекса квазитройной системы  $(\text{NaBr})_2$ - $\text{BaMoO}_4$ - $\text{BaWO}_4$  на треугольник составов представлена двумя полями: бромида натрия и НРТР  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Наибольшее поле кристаллизации принадлежит фазе твердых растворов, так как их температуры плавления значительно выше температуры плавления бромида натрия. РФА также подтверждает наличие в треугольнике двух твердых фаз, одной из которых является НРТР  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . По данным [25], распад твердых растворов происходит при температуре 140 К для смеси с содержанием 0.5 мол. %  $\text{BaMoO}_4$  + 0.5 мол. %  $\text{BaWO}_4$ . На дифрактограмме видно наличие рефлексов, соответствующих фазе бромида натрия и единой фазе НРТР, рефлексы находятся между значениями, соответствующими молибдату и вольфрамату бария (табл. 5).

Экспериментальное изучение стабильного тетраэдра  $(\text{NaBr})_2$ - $\text{BaBr}_2$ - $\text{BaMoO}_4$ - $\text{BaWO}_4$  мето-

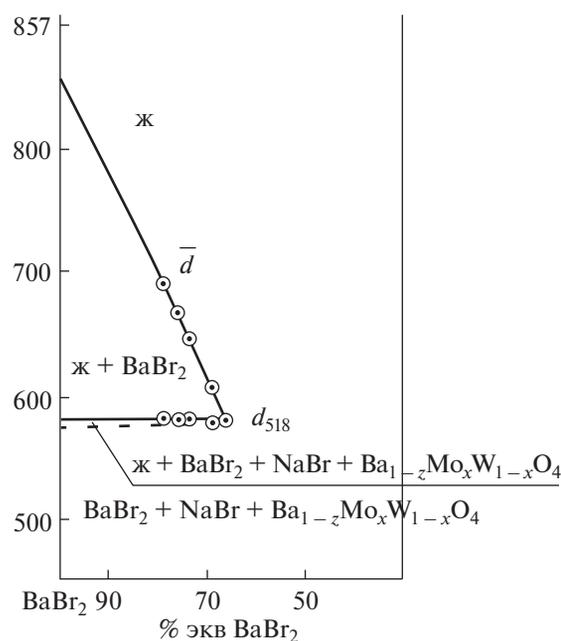


Рис. 11.  $T$ - $x$ -диаграмма политермического разреза  $\text{BaBr}_2 \rightarrow \bar{d} \rightarrow d$ .

дом ДТА показало, что совместная кристаллизация четырех твердых фаз отсутствует, это свидетельствует об устойчивости НРТР на основе молибдата и вольфрамата бария и отсутствии четверных эвтектических точек.  $T$ - $x$ -диаграмма политермического разреза CD (рис. 11) представлена пятью полями: выше линии ликвидуса — однофазное поле жидкого состояния (ж), между линиями первичной и вторичной кристаллизации — двухфазное поле  $\text{ж} + \text{BaBr}_2$ , между линиями вторичной и третичной кристаллизации — трехфазное поле  $\text{ж} + \text{NaBr} + \text{BaBr}_2$ , внутри “линзы” — четырехфазное поле  $\text{ж} + \text{NaBr} + \text{BaBr}_2 + \text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , ниже линии солидуса — поле совместного существования трех твердых фаз:  $\text{NaBr} + \text{BaBr}_2 + \text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Экспериментально выявлены температура плавления и состав точки  $d$ , лежащей на моновариантной кривой  $E_2E_4$ . Установлено, что на моновариантной кривой  $E_2E_4$  отсутствуют экстремумы. Любому составу, соответствующему точке, лежащей на моновариантной кривой  $E_2E_3$ , соответствует фазовое равновесие  $\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{BaBr}_2 + \text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра  $(\text{NaBr})_2$ - $\text{BaBr}_2$ - $\text{BaMoO}_4$ - $\text{BaWO}_4$  показан на рис. 12.

Экспериментальное исследование стабильного пентатопа не проводили. Исходя из данных, полученных при исследовании текущего треугольника  $(\text{NaBr})_2$ - $\text{BaMoO}_4$ - $\text{BaWO}_4$  и стабильного тетраэдра  $(\text{NaBr})_2$ - $\text{BaBr}_2$ - $\text{BaMoO}_4$ - $\text{BaWO}_4$ ,

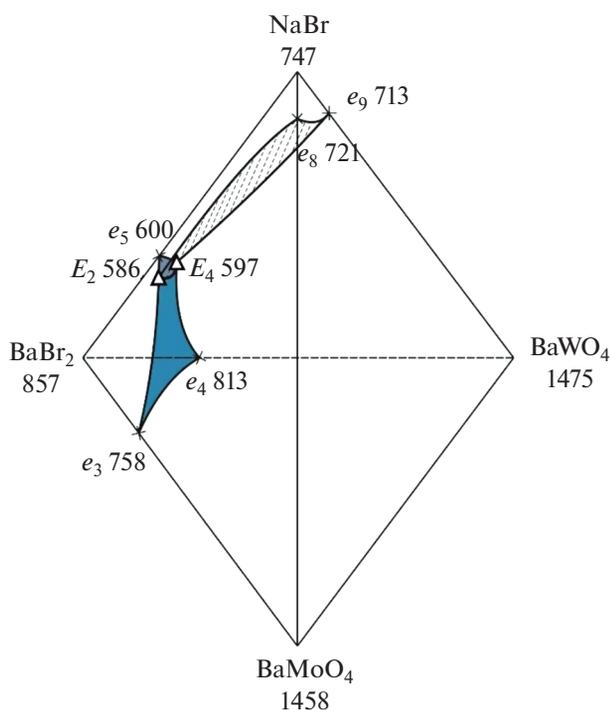


Рис. 12. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра  $\text{NaBr}-\text{BaBr}_2-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$ .

можно предположить, что точки невариантных равновесий в пентагопе отсутствуют.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В четырехкомпонентной взаимной системе из бромидов, молибдатов и вольфраматов натрия и бария проведено разбиение на симплексы на основе теории графов и построено древо фаз системы. Оно имеет линейное строение и состоит из стабильных тетраэдра и пентагопа, разделенных секущим треугольником. Для стабильных элементов древа фаз проведен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз. Для каждого элемента существует четыре варианта прогноза. В ходе экспериментального исследования секущего треугольника и стабильного тетраэдра методом ДТА установлено, что твердые растворы на основе молибдатов и вольфраматов бария являются устойчивыми и точки невариантных равновесий отсутствуют.

В ходе экспериментального исследования секущего треугольника  $(\text{NaBr})_2-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$  выявлены температура плавления и состав сплава, соответствующий точке  $f$ , лежащей на моновариантной кривой, соединяющей двойные эвтектики на противоположных сторонах треугольника составов. Экспериментальное исследование образца состава точки  $f$  методом РФА подтверди-

ло наличие в нем двух твердых фаз: бромида натрия и НРТП  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

В результате экспериментального исследования стабильного тетраэдра  $(\text{NaBr})_2-\text{BaBr}_2-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$  выявлены температура плавления и состав сплава, отвечающий точке  $d$ , лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики на противоположных гранях стабильного тетраэдра. В тетраэдре имеются три твердые фазы: бромид натрия, бромид бария и НРТП  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

Поскольку в двух стабильных элементах четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  твердые растворы на основе молибдатов и вольфраматов натрия являются устойчивыми, следует предположить, что и в стабильном пентагопе  $(\text{NaBr})_2-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$  твердые растворы не распадаются. В пентагопе будут кристаллизоваться три твердые фазы: бромид натрия и НРТП  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_{1-z}\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ashraf R., Shehzadi Z., Mahmood T. et al. // Phys. B: Cond. Matter. 2021. V. 621. P. 413309. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413309>
2. Kinyaevskiy I.O., Koribut A.V., Grudtsyn Y.A.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2020. V. 17. № 10. P. 105402. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/abb0eb>
3. Kowalkińska M., Zielińska-Jurek A., Głuchowski P. et al. // Russ. J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 46. P. 25497. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06481>
4. Sang S.H., Guo X.F., Zhang T.T. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 374. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030141>
5. Mamedov F.M., Babanly D.M., Amiraslanov I.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121>
6. Aliev I.I., Mamedova N.A., Sadygov F.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1585. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100010>
7. Asadov M.M., Akhmedova N.A., Mamedova S.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1061. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070013>
8. Soliev L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 212. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020187>

9. Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1165. <https://doi.org/10.1134/S0036023619090067>
10. Mazunin S.A., Noskov M.N., Elsukov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 257. <https://doi.org/10.1134/S003602361902013X>
11. Rasulov A.I., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 135. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010169>
12. Kochkarov Z.A., Zhizhnev R.A., Kharaev A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 393. <https://doi.org/10.1134/S0036023619030112>
13. Kochkarov Z.A., Sokurova Z.A., Kochkarov Z.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 944. <https://doi.org/10.1134/S0036023618070094>
14. Cherkasov D.G., Danilina V.V., Il'in K.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 883. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060073>
15. Garkushin I.K., Ragrina M.S., Sukharenko M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 98. <https://doi.org/10.1134/S0036023618010084>
16. Likhacheva S.S., Egorova E.M., Garkushin I.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1047. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070141>
17. Garkushin I.K., Burchakov A.V., Sukharenko M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1398. <https://doi.org/10.1134/S003602362009003X>
18. Garkushin I.K., Burchakov A.V., Emelyanova U.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1040. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070086>
19. Sukharenko M.A., Garkushin I.K., Zubkova A.V. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 811. <https://doi.org/10.1134/S0020168521080148>
20. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Тарасова Н.С. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1337. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21120046>
21. Sukharenko M.A., Garkushin I.K., Osipov V.T. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1527. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100181>
22. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.
23. Термические константы веществ. Вып. IX. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Ca, Sr, Ba / Под ред. Глушко В.П. М., 1979. 574 с.
24. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1980. 336 с.
25. Гетьман Е.И. Изоморфные замещения в вольфраматных и молибдатных системах. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1985. 147 с.
26. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
27. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П., Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Т. 1. Двойные системы. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 848 с.
28. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 328 с.
29. Мощенский Ю.В. Дифференциальный сканирующий колориметр ДСК-500 // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
30. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. 256 с.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 544.45+546.05

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ  
И СТРУКТУРУ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti–V**© 2022 г. П. М. Бажин<sup>а, \*</sup>, А. С. Константинов<sup>а</sup>, А. П. Чижиков<sup>а</sup>,  
М. С. Антипов<sup>а</sup>, Е. В. Костицына<sup>а, b</sup>, А. М. Столин<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,  
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия<sup>б</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
Ленинский пр-т, 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: bazhin@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 26.07.2022 г.

После доработки 22.08.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Приведены результаты изучения влияния сдвигового деформирования и среды на фазовый состав и структуру материалов на основе Ti–V, полученных в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве объекта исследования выступили порошки титана и бора в соотношении 87 мас. % Ti и 13 мас. % В, которые были взяты из расчета образования 70 мас. % TiV и 30 мас. % Ti при их прямом синтезе в режиме СВС. Указанные материалы были синтезированы в четырех условиях: СВС без деформирования в среде воздуха и гелия, свободное СВС-сжатие и СВС-экструзия. Показано, что сдвиговое деформирование способствует более полному протеканию процессов фазообразования и равномерному распределению моноборида титана в матрице из твердого раствора Ti[V]<sub>x</sub>, за счет вовлечения в процесс синтеза всего объема синтезированного материала и более равномерного теплоотвода. Для каждого материала, полученного указанными методами, изучена микроструктура, установлен количественный фазовый состав, рассчитаны параметры кристаллической решетки основной фазы TiV.

*Ключевые слова:* сдвиговое деформирование, керамический материал, борид титана, фазообразование

DOI: 10.31857/S0044457X22601225

**ВВЕДЕНИЕ**

В современной порошковой металлургии существует ряд известных технологий получения материалов на основе боридов титана [1–7]. К перспективным и энергоэффективным методам получения композиционных материалов на основе Ti–V относится самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [8–10]. Реализация высоких температур (до 3000 К) при химическом взаимодействии исходных компонентов в режиме СВС без использования дополнительных источников энергии является принципиальным отличием данного метода от промышленной электрометаллургии [11–15]. Результатом СВС является композиционный порошковый материал, который впоследствии применяется для получения конечных изделий требуемой формы с заданным набором физико-механических и эксплуатационных свойств [16–19]. Для этого требуется последующее проведение ряда техно-

логических операций, сопровождаемых воздействием высоких температур и деформационных процессов. Длинная технологическая цепочка получения изделий из твердых, жаростойких керамических материалов приводит не только к повышению энергозатрат и времени обработки, но и к снижению физико-механических и эксплуатационных свойств в результате воздействия процессов рекристаллизации, образования примесных фаз и накопления внутренних напряжений. Технологии СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия лишены этих недостатков [20–22]. В этих технологиях в одну технологическую операцию за десятки секунд осуществляется синтез материала и формование из него готовых изделий. При этом процессы фазо- и структурообразования проходят под действием высокотемпературного сдвигового деформирования после прохождения волны горения в режиме СВС, на которые существенным образом влияют внешние условия и

технологические параметры [23–25]. Однако в настоящее время остаются малоизученными вопросы о влиянии высокотемпературного деформирования и среды проведения СВС на указанные процессы при синтезе материалов на основе системы Ti–B.

Цель настоящей работы заключается в установлении влияния сдвигового деформирования и среды на фазовый состав и структуру материалов на основе Ti–B, полученных в условиях СВС.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами служили коммерческие порошки титана ( $\leq 280$  мкм,  $\geq 98.0\%$ ) и бора ( $\leq 10$  мкм,  $\geq 99.5\%$ ), взятые в соотношении 87 мас. % Ti и 13 мас. % B. Данное соотношение выбрано из расчета образования 70 мас. % TiB и 30 мас. % Ti при прямом синтезе титана с бором в режиме СВС. Порошки предварительно выдерживали в печи (СНОЛ 58/350, Россия) при температуре  $60^\circ\text{C}$  не менее 24 ч, а затем перемешивали в шаровой мельнице не менее 8 ч. Затем из полученной порошковой смеси методом холодного одноосного прессования готовили цилиндрические заготовки диаметром 27 мм, массой 45 г и относительной плотностью 0.65 для проведения СВС без деформирования и СВС-экструзии и заготовки размерами  $35 \times 85 \times 20$  мм массой 170 г и относительной плотностью 0.6 для проведения свободного СВС-сжатия.

Для оценки влияния условий синтеза на фазовый состав и структуру материалов на основе Ti–B использовали 4 метода: СВС на воздухе и в среде аргона без деформирования, свободного СВС-сжатия и СВС-экструзию. В двух последних методах реализуется совмещение процессов СВС и высокотемпературное сдвиговое деформирование. Принципиальные отличия указанных методов заключаются в степени деформации синтезированного материала [21], а также в форме полученных образцов: методом свободного СВС-сжатия получены пластины размерами  $40 \times 90 \times 5$  мм, методом СВС-экструзии – стержни диаметром 3 мм и длиной 350 мм.

Фазовый состав продуктов горения исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М на медном излучении с монохроматором на вторичном пучке. Методом Ритфелда рассчитывали количественное содержание фаз. В программном комплексе “Буревестник” рассчитывали параметры решетки TiB. Микроструктуру образцов и химический элементный состав исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После проведения СВС на воздухе без приложения внешнего давления (без сдвигового деформирования) синтезированный материал состоит из 6 фаз, основной фазой при этом служит моноборид титана TiB (рис. 1). Характерной особенностью такого способа получения материалов является наличие фаз:  $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{B}_2$ , оксида титана  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{TiB}_2$ , Ti и твердого раствора  $\text{Ti}[\text{B}]_x$ . Исходный состав смеси рассчитывали на получение конечного материала TiB–30 мас. % Ti, но в результате высокой химической активности титана и его взаимодействия с компонентами воздуха (азотом и кислородом) с образованием примесных фаз  $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{B}_2$  и  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  возник избыток бора. Последнее способствовало образованию фазы диборида титана  $\text{TiB}_2$  в материале. Установлено, что примесные фазы присутствуют во всем объеме синтезированного материала. По мере приближения от центральной части образца к его поверхности, доля примесных фаз интенсифицируется, что подтверждается на дифракционной картине.

Такой материал, не зависимо от среды синтеза высокопористый ( $>50\%$ ) с размерами пор до 1 мм (рис. 2). Фазовые составляющие неравномерно распределены во всем объеме материала. Учитывая химическую активность титана и то, что эксперимент проводили на воздухе, при синтезе возможно образование твердых растворов кислорода, азота или бора в титане. Для подтверждения возможности образования твердого раствора бора в титане проводили эксперименты в защитной среде аргона. Установлено, что синтезированный материал без деформирования состоит из следующих фаз: TiB,  $\text{TiB}_2$  и твердого раствора на основе титана (рис. 3). Дифракционные линии Ti существенно смещены в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметров ячейки с образованием твердого раствора на основе  $\alpha$ -Ti. Поскольку, ни кислород, ни азот не могли присутствовать при синтезе материала, можно утверждать, что найденная фаза является твердым раствором бора в титане (табл. 1).

При получении материалов методами свободного СВС-сжатия и СВС-экструзии контакт очага реакции с окружающей атмосферой затруднен из-за особенностей пресс-оснастки и методов синтеза. Как было установлено, такие материалы состоят из основной фазы моноборида титана в виде вискерев (TiB) и твердого раствора  $\text{Ti}[\text{B}]_x$ , других примесей и свободного титана не обнаружено (рис. 3). Стоит иметь в виду, что при синтезе часть бора проникает в решетку титана с образованием твердого раствора, поэтому количество борида титана в синтезированных материалах несколько ниже расчетных. Отсутствие частиц диборида титана в синтезированном материале доказывает, что за счет сдвигового деформирования

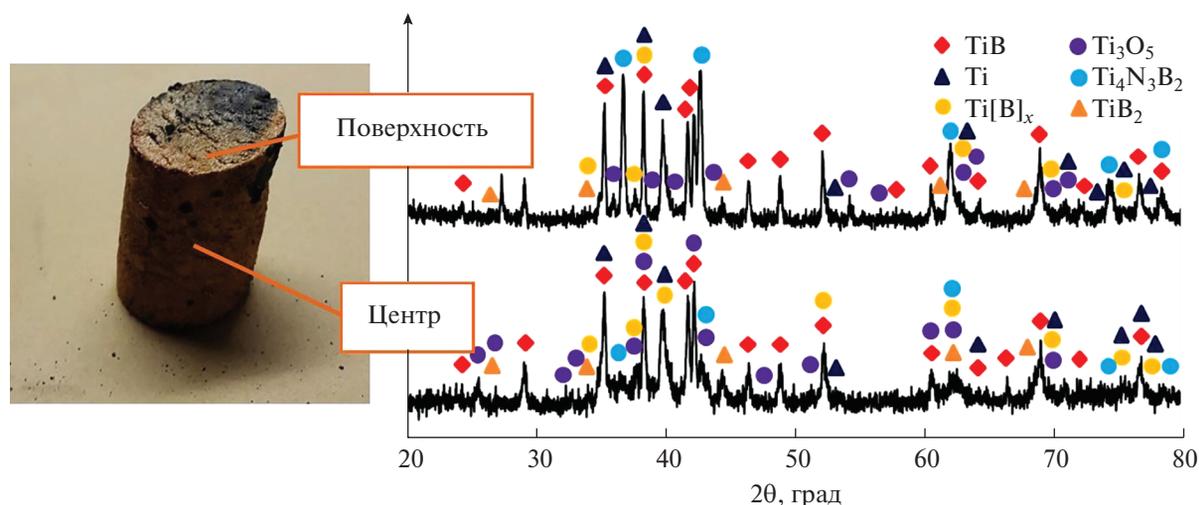


Рис. 1. Фото синтезированного образца без сдвигового деформирования и результаты РФА материала в центре и на поверхности.

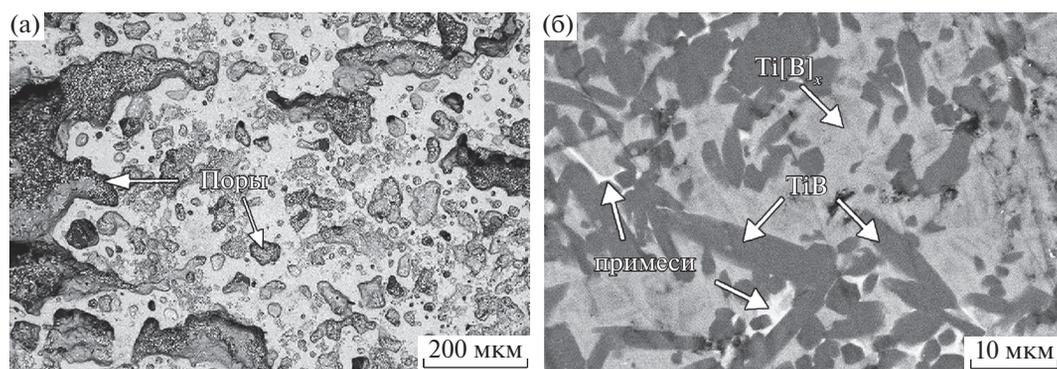


Рис. 2. Материал, полученный методом СВС без сдвигового деформирования в среде воздуха: а – макроструктура, б – микроструктура.

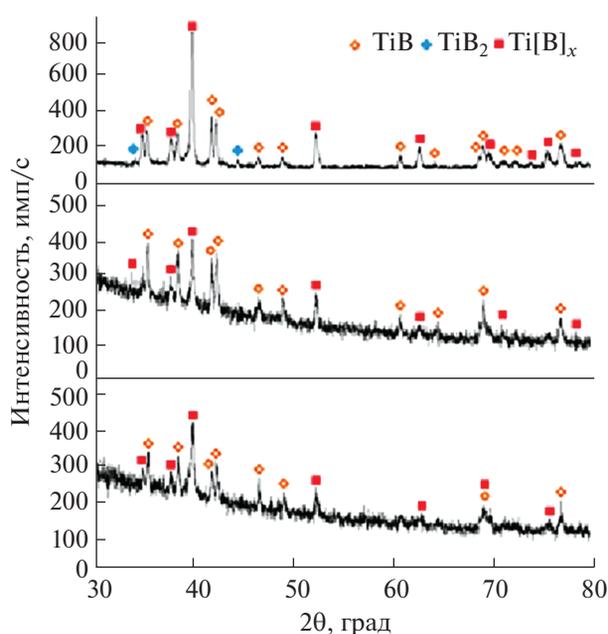
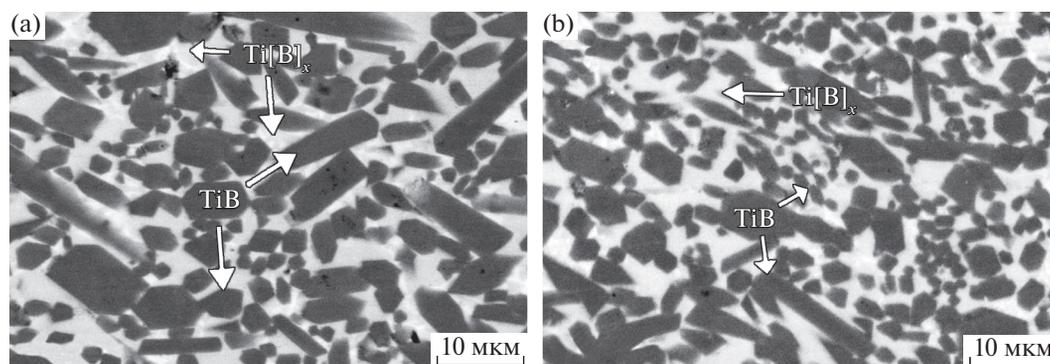
фазообразование происходит более полно, так как в химическом взаимодействии участвуют все объемы синтезированного материала в равной степени и более равномерно происходит теплоотвод после прохождения волны горения. Это приводит к равномерному распределению зерен боридов титана по объему полученных образцов (рис. 4). Данные микроструктуры были получены из центральной части образцов. Установлено, что структура в других частях полученных образцов схожа как по размерам, так и по количественному составу. На рис. 3 различие интенсивности пиков обусловлено тем, что РФА для материала, полученного без деформирования, проводили с порошком, а для остальных образцов с компактами (из-за сложности их размола). Ранее в работах [20, 21] установлено, что при сдвиговом деформировании происходит ориентация вискеро-боридов титана вдоль направления течения синтезированного материала и перпендикулярно прикла-

дываемой нагрузке. В данных материалах обнаружена текстурированность, которая также подтверждается смещением характеристических пиков относительно стандартных положений.

Установлено, что в результате деформирования пористость в синтезированных материалах достигает не более 1–2. За счет того, что при СВС-экструзии степень деформации синтезированного материала выше, чем при свободном СВС-сжатии, – средний размер вискеро-боридов титана уменьшается до 2 раз и увеличивается общее количество зерен с размерами менее 1–2 мкм. В программном комплексе “Буревестник” рассчитаны параметры решетки основной фазы TiB, полученной изучаемыми методами (табл. 1). Полученные параметры ячейки кристаллической решетки TiB близки к теоретическим значениям. Стоит отметить, что деформирование материала в процессе синтеза приводит к их некоторому искажению.

**Таблица 1.** Фазовый состав синтезированных материалов различными методами и параметры кристаллической решетки TiB

Метод получения	Количественный состав фаз, мас. %				Параметр ячейки TiB, Å		
	TiB	TiB <sub>2</sub>	Ti[B] <sub>x</sub>	Ti	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
TiB (73-2148) <sub>орт</sub> (карточка PDF)	–	–	–	–	6.120	3.060	4.560
СВС в среде воздуха без деформирования (центр)	48	7	27	10	6.120 (0.021)	3.055 (0.014)	4.564 (0.013)
СВС в среде аргона без деформирования	64	6	30	–	6.118 (0.007)	3.053 (0.007)	4.560 (0.006)
Свободное СВС-сжатие	69	–	31	–	6.113 (0.004)	3.049 (0.004)	4.559 (0.004)
СВС-экструзия	69	–	31	–	6.123 (0.005)	3.053 (0.005)	4.562 (0.049)

**Рис. 3.** Результаты РФА материала полученного: а – СВС без сдвигового деформирования в среде аргона, б – СВС-экструзия, в – свободное СВС-сжатие.**Рис. 4.** Микроструктура образцов, полученных методами: а – свободного СВС-сжатия, б – СВС-экструзии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что сдвиговое деформирование при СВС материалов на основе Ti–В способствует более полному протеканию процессов фазообразования и более равномерному распределению сформированного моноборида титана в матрице из твердого раствора  $Ti[V]_x$ , за счет вовлечения в процесс синтеза всего объема синтезированного материала и более равномерного теплоотвода после прохождения волны горения. Показано, что среда синтеза (аргон) и сдвиговое деформирование способствуют формированию во всем объеме твердого раствора бора в титане. За счет того, что при СВС-экструзии степень деформации синтезированного материала больше, чем при свободном СВС-сжатии, средний размер вискероов боридов титана уменьшается до 2 раз и увеличивается общее количество зерен с размерами менее 1–2 мкм, при этом пористость материалов составляет не более 1–2%.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00040, <https://rscf.ru/project/22-19-00040/>

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shufeng L., Katsuyoshi K. et al.* // Mater. Des. 2016. V. 95. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.092>
2. *Namini A.S., Azadbeh M., Asl M.S.* // Sci. Iran. 2018. V. 25. № 2. P. 762. <https://doi.org/10.24200/sci.2017.4499>
3. *Asl M.S., Namini A.S., Motallebzadeh A. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 203. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.069>
4. *Cao Y.K., Zeng F.P., Lu J.Z. et al.* // Mater. Trans. 2017. V. 56. № 2. P. 259. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014347>
5. *Hiroshi I., Akinori O., Konomi M. et al.* // Mech. Eng. J. 2016. V. 3. № 4. P. 1. <https://doi.org/10.1299/mej.15-00571>
6. *Kang N., Coddet P., Liu Q., Liao H.L. et al.* // Addit. Manuf. 2016. V. 11. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.04.001>
7. *Shoichi K., Shunsuke T., Takao K.* // Mater. 2019. V. 12. № 22. P. 36. <https://doi.org/10.3390/ma12223685>
8. *Zhang X., Xu Q., Han J., Kvanin V.L.* // Mater Sci. Eng. 2003. V. 348. P. 41. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00635-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00635-4)
9. *Liu L., Yongbing L., Lianfeng J. et al.* // R. Met. Mater. Eng. 2016. V. 45. № 5. P. 1157. [https://doi.org/10.1016/s1875-5372\(16\)30112-6](https://doi.org/10.1016/s1875-5372(16)30112-6)
10. *Bazhin P.M., Stolin A.M., Konstantinov A.S.* // Adv. Mater. Technol. 2017. № 3. P. 40. <https://doi.org/10.17277/amt.2017.03.pp.040-043>
11. *Махонина Ю.В.* // Современ. матер. техн. и технол. 2021. Т. 34. № 1. С. 27. <https://doi.org/10.47581/2021/SMTT/34.1.005>
12. *Джандиери Г.В., Сахвадзе Д.В., Захаров Г.В. и др.* // Металлур. машин. 2019. № 3. С. 40.
13. *Сотников А.Ф., Латухин Е.И.* // Студен. 2020. Т. 104. № 18-2. С. 6.
14. *Гайдар С.М., Жигарев В.Д., Кравченко И.Н.* // Рем. восстан. водерн. 2016. № 6. С. 30.
15. *Тимова Ю.В., Майдан Д.А., Илларионов А.Ю.* // Новая наука: Стратегии и векторы развития. 2016. Т. 76. № 4–2. С. 174.
16. *Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 433. [*Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 402. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21030119> <https://doi.org/10.1134/S0036023621030116>]
17. *Radishevskaya N.I., Nazarova A.Y., L'vov O.V. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 2. P. 142. [*Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В. и др.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 151.] <https://doi.org/10.1134/S0020168520010112>
18. *Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Bazhin P.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1115. [*Чижиков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1002. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080031> <https://doi.org/10.1134/S0036023621080039>]
19. *Талако Т.Л., Лецко А.И., Реутёнок Ю.А. и др.* // Изв. выс. учеб. завед. порош. металлург. и функц. покр. 2019. № 1. С. 22. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-22-29>
20. *Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S. et al.* // Refract. Ind. Ceram. 2019. V. 60. P. 261. [*Столин А.М., Бажин П.М., Константинов А.С. и др.* // Новые огнеупоры. 2019. № 5. С. 100. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-5-100-103> <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00348-4>]
21. *Stolin A.M., Bazhin P.M.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 6. P. 751. [*Столин А.М., Бажин П.М.* // Теор. основ. хим. технол. 2014. Т. 48. № 6. С. 603. <https://doi.org/10.7868/S0040357114060116> <https://doi.org/10.1134/S0040579514060104>]
22. *Bazhin P.M., Stolin A.M., Shcherbakov V.A. et al.* // Dokl. chem. 2010. V. 430. № 2. С. 58. [*Бажин П.М., Столин А.М., Щербаков В.А. и др.* // ДАН, Хим. технол. 2010. Т. 430. № 5. С. 650] <https://doi.org/10.1134/S0012500810020072>
23. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* // Машиностроение. 2007. 567 с.
24. *Kovalev D.Yu., Konstantinov A.S., Konovalikhin S.V., Bolotskaya A.V.* // Combust. Explos. Shock Wave. 2020. V. 56. № 6. P. 648. [*Ковалев Д.Ю., Константинов А.С., Коновалихин С.В., Болотская А.В.* // Физ. горен. взрыва. 2020. № 6. С. 33. <http://doi.org/10.15372/FGV20200604> <https://doi.org/10.1134/S0010508220060040>]
25. *Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S. et al.* // Ceram. Inter. 2018. V. 44. № 12. P. 13815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.225>

ФИЗИКОХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 542.61:546.65/66

## ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) бис[N-АЛКИЛ-N-(2-ДИФЕНИЛФОСФИНИЛЭТИЛ)]АМИДАМИ ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2022 г. А. Н. Туранов<sup>а</sup>, В. К. Карандашев<sup>б</sup>, В. А. Хвостиков<sup>б</sup>, К. В. Царькова<sup>с, д</sup>, Е. В. Шарова<sup>е</sup>,  
О. И. Артюшин<sup>е</sup>, Н. А. Бондаренко<sup>с, д, \*</sup><sup>а</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Академика Осипьяна, 2,  
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия<sup>б</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,  
ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия<sup>с</sup>Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра  
“Курчатовский институт”, ул. Богородский вал, 3, Москва, 107076 Россия<sup>д</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия<sup>е</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: bond039@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 07.07.2022 г.

Исследована экстракционная способность модифицированных фосфорилсодержащих дигликоль-амидов  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Oct}$ ) по отношению к ионам U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в органических растворителях из азотнокислых сред. Рассмотрена зависимость эффективности экстракции от структуры экстрагента, природы растворителя, состава органической и водной сред, а также стехиометрия извлекаемых комплексов. Показано, что изученные дигликоль-амиды, содержащие акцепторные P=O-группы в амидных фрагментах молекулы, экстрагируют более эффективно ионы U(VI) (по сравнению с известным экстрагентом тетраоктилдигликольамидом), но менее эффективно ионы Th(IV) и РЗЭ(III).

**Ключевые слова:** экстракция, уран(VI), торий(IV), редкоземельные элементы(III), диамиды дигликолевой кислоты

**DOI:** 10.31857/S0044457X22600840

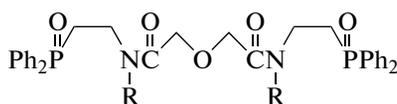
## ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие при разработке новых процессов глубокой переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) наряду с карбамилметилфосфиноксидами (КМФО) все более пристальное внимание уделяется диамидам дигликолевой кислоты (ДГА) как экстрагентам, способным извлекать из азотнокислых растворов не только минорные актиниды, но и все редкоземельные элементы (РЗЭ) [1–6]. Эти соединения и, в частности, коммерчески доступный в настоящее время тетраоктилдигликольамид (ТОДГА), обладают такими ценными экстракционными характеристиками, как совместимость с любыми предельными углеводородами, высокая гидролитическая и радиолитическая устойчивость, а также уникальная экстракционная способность, превышающая на несколько порядков таковую

для диамидов малоновой кислоты [7]. На основе ДГА разработаны усовершенствованные методики переработки ОЯТ, такие как DIAMEX, SANEX, ALSEP, GANEX и др., существенно превосходящие классический PUREX-процесс [7, 8]. Однако широкому использованию ДГА в переработке ОЯТ препятствует один, но очень существенный недостаток – эти экстрагенты обладают низкой экстракционной емкостью. По этой причине в настоящее время на практике используются растворы ДГА в алифатических растворителях в присутствии солюбилизаторов, например трибутилфосфата [8].

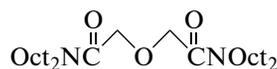
С целью поиска эффективных ДГА были предприняты многочисленные исследования, посвященные синтезу модифицированных производных ДГА и изучению влияния их строения на экстракционные и селективные свойства, результаты кото-

рых были представлены в подробных обзорах [7, 8] и статьях [9–11]. Показано, что увеличение длины алкильных заместителей при атоме азота в молекуле ДГА существенно повышает растворимость экстрагента в органических растворителях, но приводит к снижению его экстракционной способности по отношению к Am(III) и Eu(III) [2], а замена в молекуле ТОДГА центрального эфирного атома кислорода на С=О-группу снижает эффективность извлечения U(VI), Th(IV) и Nd(III) [12]. В то же время полифункциональные соединения, содержащие от двух до четырех дигликольамидных фрагментов [13, 14], в некоторых случаях являются более эффективными экстрагентами и показывают заметно более высокую селективность по сравнению с немодифицированными ДГА аналогичной структуры.



1–3

R = Me (1), Bu (2), Oct (3)



ТОДГА

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез диамидов **1–3** описан в работе [15]. В качестве органических растворителей использовали 1,2-дихлорэтан, хлороформ, нитробензол и октанол (Вектон) марки “х. ч.” или “ч. д. а.” без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов (концентрация от 0.003 до 0.07 моль/л) готовили по точной навеске.

Исходные водные растворы солей U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO<sub>3</sub> до требуемой концентрации. Исходная концентрация ионов металлов составляла  $2 \times 10^{-6}$  моль/л. Контакт фаз осуществляли при комнатной температуре на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, этого времени было достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Концентрацию РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Содержание ионов элементов в органической фазе определяли как разницу между их концентрациями до и после экстракции. Значения коэффициентов распределения ионов элементов (*D*) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных орга-

Ранее нами был предложен альтернативный путь модификации ДГА, который заключался во введении дополнительных координирующих Р=О-групп в амидную часть молекулы, а также разработан усовершенствованный метод синтеза бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфинилэтил)]амидов дигликолевой кислоты [Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)C(O)CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O (**1–3**), где R = Me, Bu, Oct, и изучены их спектральные характеристики [15].

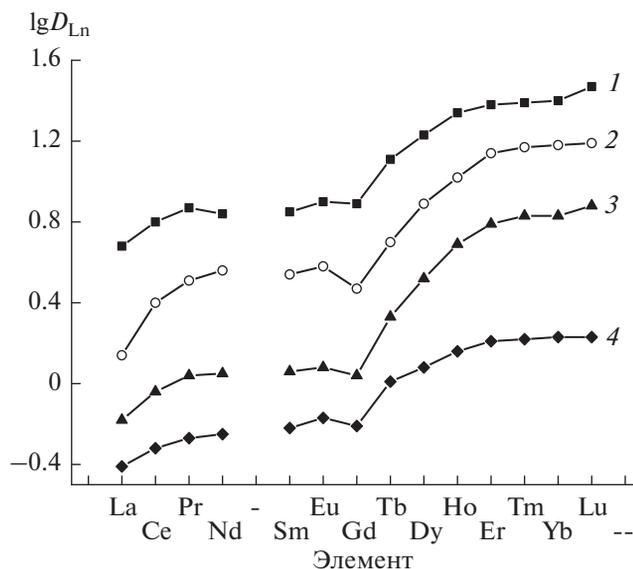
В настоящей работе мы продолжили исследование свойств этих соединений и изучили экстракционные свойства фосфорилсодержащих дигликольамидов **1–3** по отношению к ионам урана(VI), тория(IV) и РЗЭ(III) в азотнокислых средах в сравнении с известным экстрагентом – тетраоктилдигликольамидом.

нической и водной фазах. Погрешность определения величины коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию HNO<sub>3</sub> в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором NaOH.

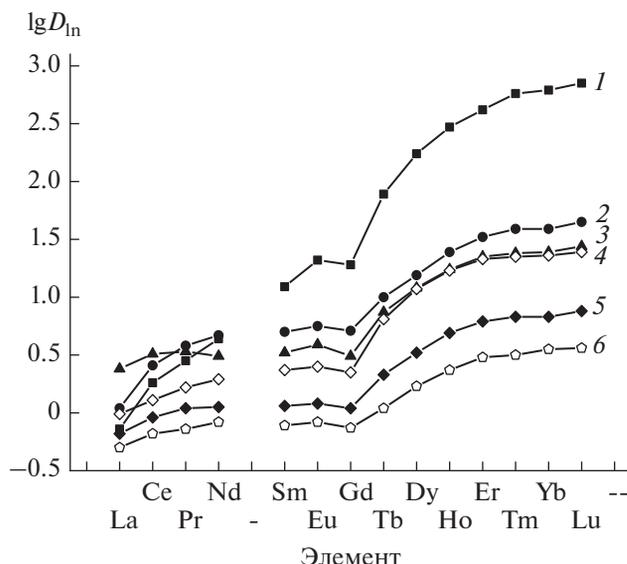
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что используемый растворитель оказывает существенное влияние на экстракционное поведение ДГА, в том числе и на состав экстрагируемых комплексов [16]. Показано, что при использовании диамида **2**, содержащего бутильный заместитель при атоме азота, значение *D*<sub>Ln</sub> возрастает в ряду хлороформ < дихлорэтан < нитробензол < октанол (рис. 1), как и в случае экстракции Am(III) и Eu(III) растворами ТОДГА из азотнокислых растворов [2, 16]. Сравнение экстракционной способности соединений **1–3** и ТОДГА в растворах малополярных органических растворителей (например, декан, толуол) оказалось невозможным из-за нерастворимости в них диамидов **1–3**.

Диамида **2**, содержащий группу *N*-Bu, экстрагирует РЗЭ(III) тем эффективнее, чем выше его атомный номер. По-видимому, это связано с тем, что с увеличением атомного номера увеличивается плотность заряда ионов Ln<sup>3+</sup> вследствие уменьшения их ионных радиусов [17] и, как следствие, повышается устойчивость комплексов



**Рис. 1.** Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции растворами 0.02 моль/л соединения **2** в октаноле (**1**), нитробензоле (**2**), дихлорэтане (**3**) и хлороформе (**4**) из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ .



**Рис. 2.** Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции растворами 0.02 моль/л соединений **1** (**4**), **2** (**5**), **3** (**3**, **6**) и ТОДГА (**1**, **2**) [18] в дихлорэтане из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  (**1**, **4–6**) и 3 моль/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (**2**, **3**).

РЗЭ(III), образованных с “жесткими” (по Пирсону) лигандами. Величина фактора разделения  $\text{Lu(III)}$  и  $\text{La(III)}$   $\beta_{\text{Lu/La}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{La}}$  возрастает в ряду дихлорэтан (11.5) < нитробензол (11.2) < октанол (10) < хлороформ (4.8) (рис. 1).

Эффективность экстракции РЗЭ(III) из 3 М раствора  $\text{HNO}_3$  растворами диамидов **1–3** в дихлорэтане значительно меньше, чем при использовании ТОДГА (рис. 2 [18]). По-видимому, при замене  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ -групп в амидных частях молекулы на  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)Ph}_2$ -фрагменты, содержащие акцепторную фосфорильную группу, донорная способность группы  $\text{C=O}$  снижается вследствие отрицательного индукционного эффекта, что и приводит к наблюдаемому результату. Значение  $D_{\text{Ln}}$  возрастает в ряду **3** < **2** < **1** симбатно уменьшению длины радикала **R** при атоме азота, что, несомненно, связано с влиянием стерического фактора на комплексообразование с ионами  $\text{Ln}^{3+}$ . В том же ряду возрастает селективность экстракции  $\text{Lu/La}$ , значения  $\beta_{\text{Lu/La}}$  увеличиваются более чем в три раза в ряду **3** (7.2) < **2** (11.5) < **1** (25.1), однако даже самый лучший экстрагент этого ряда – диамид **1** – почти в сорок раз уступает ТОДГА (978). При переходе от 3 М раствора  $\text{HNO}_3$  к нейтральным растворам различие между октильным диамидом **3** и ТОДГА в экстракционной способности по отношению к РЗЭ(III) резко снижается, как это видно из рис. 2. Вместе с тем увеличение кислотности водной фазы приводит к снижению величины  $D_{\text{Ln}}$  в случае диамида **3** и ее увеличению при использовании ТОДГА. Такое

различие в поведении диамида **3** и ТОДГА можно связать с тем, что ТОДГА и  $\text{HNO}_3$  участвуют в образовании экстрагируемых комплексов с РЗЭ(III), как это было показано ранее [18].

Интересные результаты получены при сравнительном изучении экстракции  $\text{U(VI)}$  и  $\text{Th(IV)}$  соединениями **1–3** и ТОДГА из 3 М растворов  $\text{HNO}_3$  (табл. 1).

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, диамиды **1–3** экстрагируют  $\text{Th(IV)}$  менее эффективно, чем ТОДГА, однако в отношении  $\text{U(VI)}$  наблюдается обратная картина, более того, экстракционная способность возрастает в ряду **1** < **2** < **3**.

Нами изучено влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на величину  $D_{\text{U}}$ ,  $D_{\text{Th}}$  и  $D_{\text{Ln}}$  при извлечении указанных ионов раствором диамида **1** в дихлорэтане (рис. 3). С ростом концентрации  $\text{HNO}_3$  наблюдается увеличение коэффициентов распределения  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Th(IV)}$  и РЗЭ(III), что соответствует экстракции ионов металлов в виде координационно-

**Таблица 1.** Экстракция  $\text{U(VI)}$  и  $\text{Th(IV)}$  растворами 0.02 моль/л дигликольамидов **1–3** в дихлорэтане из раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$

Экстрагент	$\lg D_{\text{Th}}$	$\lg D_{\text{U}}$
<b>1</b>	1.62	0.66
<b>2</b>	1.84	0.72
<b>3</b>	1.90	0.80
ТОДГА [19]	2.85	–0.45

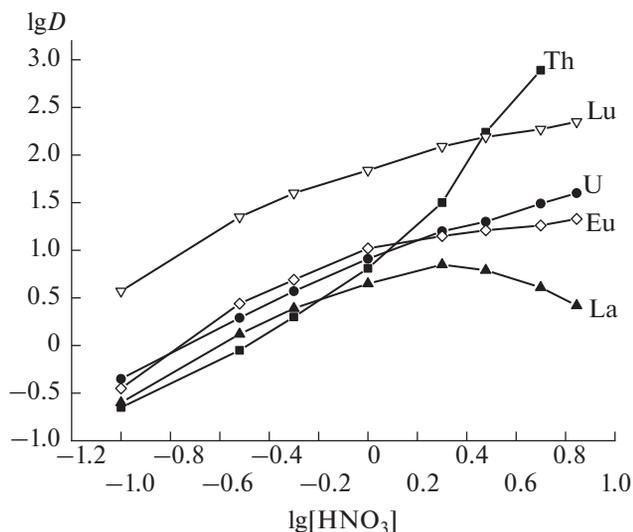


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе при экстракции растворами 0.05 моль/л соединения **1** в дихлорэтане.

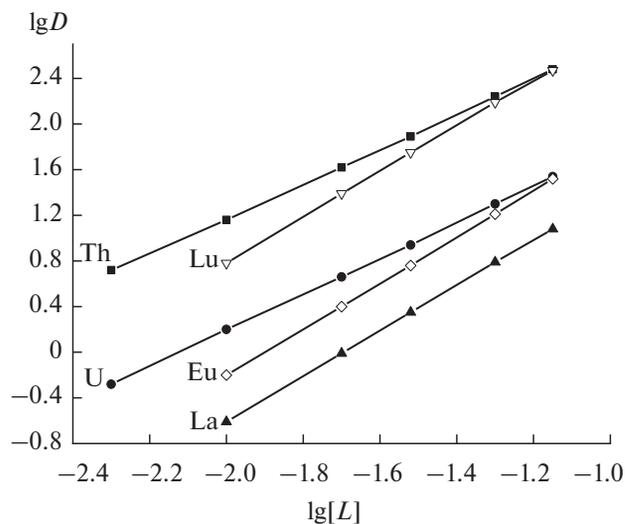


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) от концентрации соединения **1** (L) в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

сольватированных нитратов, как было описано ранее [20]. Аналогичный характер зависимости коэффициентов распределения ионов U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) от концентрации  $\text{HNO}_3$  отмечался и при использовании ТОДГА [18, 19]. Как видно из рис. 3, при экстракции легких РЗЭ(III) зависимость величины коэффициента  $D_{\text{La}}$  от концентрации  $\text{HNO}_3$  имеет максимум, который можно объяснить высаливающим действием ионов  $\text{NO}_3^-$  и протонированием координирующих групп  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{P}=\text{O}$  в молекуле экстрагента азотной кислотой. Возможно также изменение коэффициентов активности нитратов РЗЭ(III) в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$ , как это отмечалось в [13]. Следует отметить резкое увеличение значения  $D_{\text{Th}}$  при  $[\text{HNO}_3] > 1$ , что может свидетельствовать об участии молекулярных ассоциатов **1** с  $\text{HNO}_3$  в образовании экстрагируемых комплексов.

На рис. 4 приведены результаты изучения стехиометрического соотношения металл–лиганд в экстрагируемых комплексах, которое было определено методом сдвига равновесия. Приведенные зависимости показывают, что диамид **1** экстрагирует U(VI) и Th(IV) в виде моно- и дисольватов. Комплексы аналогичного состава были отмечены ранее при экстракции U(VI) растворами ТОДГА в дихлорэтане [19]. Ионы РЗЭ(III) экстрагируются соединением **1** в тех же условиях в виде дисольватов, в то время как ТОДГА образует ди- и три-сольваты [18].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что экстракционная способность полученных нами дигликольамидов в отношении ионов урана(VI) из азотнокислых растворов возрастает по мере увеличения числа координирующих групп в молекуле, с другой стороны, в тех же условиях это сопровождается ее снижением в отношении Th(IV) и РЗЭ(III).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИНЭОС РАН и НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Narita H., Yaita T., Tamura K., Tachimori S. // *Radiochim. Acta*. 1998. V. 81. P. 223. <https://doi.org/10.1524/ract.1998.81.4.223>
2. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2001. V. 19. № 1. P. 91. <https://doi.org/10.1081/SEI-100001376>
3. Zhui Z.-X., Sasaki Y., Suzuki S., Kimura T. // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V. 527. № 2. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.09.023>
4. Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K.L. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. V. 33. № 7. P. 625. <https://doi.org/10.1080/07366299.2015.1087209>

5. *Campbell E., Holfeltz V.E., Hall G.B. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2018. V. 36. № 4. P. 331.  
<https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1447261>
6. *Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leoncini A. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 47. P. 16541.  
<https://doi.org/10.1039/C7DT03831C>
7. *Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 3. P. 1751.  
<https://doi.org/10.1021/cr200002f>
8. *Whittaker D., Geist A., Modolo G. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2018. V. 36. № 3. P. 223.  
<https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1464269>
9. *Leoncini A., Mohapatra P.K., Bhattacharyya A. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 6. P. 2476.  
<https://doi.org/10.1039/C5DT04729C>
10. *Mohapatra P.K., Sen Gupta A., Iqbal M. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 5. P. 2533.  
<https://doi.org/10.1021/ic302497k>
11. *Iqbal M., Huskens J., Verboom W. et al.* // Supramol. Chem. 2010. V. 22. № 11–12. P. 827.  
<https://doi.org/10.1080/10610278.2010.506553>
12. *Vijayakumar V., Kumar C.R., Sivaram N. et al.* // Radiochim. Acta. 2019. V. 107. № 12. P. 1133.  
<https://doi.org/10.1515/RACT-2019-3102>
13. *Mohapatra P.K., Iqbal M., Raut D.R. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 2. P. 360.  
<https://doi.org/10.1039/C1DT11561H>
14. *Ansari S.A., Leoncini A., Mohapatra P.K. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 38. P. 13631.  
<https://doi.org/10.1039/C8DT02750A>
15. *Бондаренко Н.А., Царькова К.В., Белусь С.К. и др.* // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 2. С. 221. [*Bondarenko N.A., Tsarkova K.V., Belus' S.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 2. P. 181.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363221020055>]
16. *Sasaki Y., Rapold P., Arisaka M. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. V. 25. № 2. P. 187.  
<https://doi.org/10.1080/07366290601169345>
17. *Nash K.L., Jensen M.P.* // Sep. Sci. Technol. 2001. V. 36. № 5–6. P. 1257.  
<https://doi.org/10.1081/SS-100103649>
18. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. V. 35. № 7. P. 461.  
<https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1355170>
19. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Boltoeva M. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 164. P. 97.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.004>
20. *Su D., Huang H., Huang S. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2015. V. 50. № 9. P. 1384.  
<https://doi.org/10.1080/01496395.2014.978465>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:28+546.832:27+533.6.011.8

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ 2 об. % ГРАФЕНА НА ТЕПЛООБМЕН  
КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В НЕДОРАСШИРЕННЫХ СТРУЯХ  
ДИССОЦИИРОВАННОГО ВОЗДУХА© 2022 г. Е. П. Симоненко<sup>а, \*</sup>, Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, А. Ф. Колесников<sup>б</sup>, А. В. Чаплыгин<sup>б</sup>,  
В. И. Сахаров<sup>с</sup>, А. С. Лысенков<sup>д</sup>, И. А. Нагорнов<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31,  
Москва, 119991 Россия<sup>б</sup>Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, пр-т Вернадского, 101, корп. 1,  
Москва, 119526 Россия<sup>с</sup>Институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Мичуринский пр-т, 1,  
Москва, 119192 Россия<sup>д</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49,  
Москва, 119334 Россия

\*e-mail: ep\_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 25.08.2022 г.

Принята к публикации 26.08.2022 г.

С использованием индукционного высокочастотного плазмотрона изучены особенности поведения ультравысокотемпературных керамических материалов (УНТС)  $\text{HfV}_2$ –30 об. % SiC и  $(\text{HfV}_2$ –30 об. % SiC)–2 об. %  $\text{C}_G$  под воздействием недорасширенных струй диссоциированного воздуха. Измеренные на финальной стадии эксперимента значения тепловых потоков составили 120 и 111 Вт · см<sup>–2</sup> соответственно. Установлено, что для модифицированной графеном керамики температура поверхности незначительно меньше (на 35–75°C) по сравнению с базовым УНТС, однако микроструктура, элементный и фазовый состав окисленной поверхности сильно различались: для  $(\text{HfV}_2$ –30 об. % SiC)–2 об. %  $\text{C}_G$ , помимо снижения количества сферических выпуклых частиц, образовавшихся при выходе на поверхности боросиликатного расплава, отмечено формирование ажурных слоистых образований, предположительно, борной кислоты. Для оцененных интегральных коэффициентов излучения отмечена тенденция к уменьшению в ходе термохимического воздействия. Установлено, что в условиях обтекания сверхзвуковой струей воздушной плазмы исследованные материалы проявляют себе как низкокatalитичные.

**Ключевые слова:** УНТС, графен,  $\text{HfV}_2$ , SiC, окисление, ВЧ-плазмотрон, теплообмен, кatalитическая рекомбинация

**DOI:** 10.31857/S0044457X22601523

## ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе диборидов циркония и гафния, допированные карбидом кремния, выдерживающие в том числе длительные термохимические воздействия потоков диссоциированного воздуха с разогревом до температур >2000°C [1–11], признаны чрезвычайно перспективными, прежде всего, в области создания новых моделей авиа-космической техники [12–24].

При всем уникальном комплексе свойств ультравысокотемпературных керамических материалов (УНТС) на основе  $\text{ZrV}_2(\text{HfV}_2)$ –SiC остро стоят задачи дополнительного повышения их стойкости к окислению (прежде всего, препят-

ствованию реализации негативного эффекта резкого роста температуры поверхности с ~1750–1900 до >2500°C, что приводит к серьезной деградации материала), а также улучшения их трещиностойкости. В связи с этим очень широко развиваются исследования, направленные на разработку методов получения и изучения влияния добавок различной химической природы, преимущественно сверхтугоплавких карбидов [25–36], нитридов [37–44], силицидов металлов [35, 45–48], собственно металлических компонентов [49–55], а также углеродных материалов различного рода – углеродных волокон и нанотрубок, наноластичек графита и графена [4, 52, 56–64].

Несмотря на имеющиеся в литературных источниках данные об эффективности введения графеновых нанопластинок на улучшение трещиностойкости УНТС, данные по изучению поведения таких керамических материалов в высокоэнтальпийных газовых потоках практически отсутствуют. Недостаточно информации об экспериментальном определении таких важнейших свойств ультравысокотемпературных материалов на основе  $ZrB_2(HfB_2)-SiC$ , как коэффициент излучения и коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота, присутствующих в набегающей высокоэнтальпийной струе воздуха. Присутствуют отрывочные сведения по результатам экспериментов с различными условиями (давление в камере, энтальпия и скорость газового потока, время воздействия) для системы  $ZrB_2-SiC$  [53, 65–75]. Для керамики  $HfB_2-SiC$  имеются лишь единичные данные, полученные в статичном нагреве [6, 76].

В предыдущих исследованиях нашей группой разработаны методики изучения данных характеристик под воздействием сверхзвуковых потоков диссоциированного азота на примере материалов различной природы – графите [77], керамики  $HfB_2-SiC$ ,  $HfB_2-SiC-C_G$  (где  $C_G$  – восстановленный оксид графена) [78], а также  $ZrB_2-HfB_2-SiC$  и  $ZrB_2-HfB_2-SiC-C_{CNT}$  (где  $C_{CNT}$  – многослойные углеродные нанотрубки) [79]. На примере графена установлено, что при использованных относительно низкой измеренной плотности теплового потока ( $q = 244–290 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ) допирование углеродным компонентом практически не сказывается на поведении и свойствах (коэффициент излучения, эффективный коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов азота). В то время как в исследованиях [80, 81], выполненных в сверхзвуковых потоках диссоциированного воздуха ( $q = 363–779 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ) показано принципиальное влияние введения незначительного количества восстановленного оксида графена как на температуру, устанавливающуюся на поверхности, так и на химический, и фазовый состав окисленной поверхности.

Целью настоящей работы является исследование влияния введения 2 об. % графена на теплообмен керамического материала в недорасширенных струях диссоциированного воздуха при относительно низких тепловых потоках, оценка изменения коэффициента излучения и каталитического поведения по отношению к процессам поверхностной рекомбинации атомов кислорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения УНТС на основе  $HfB_2-30 \text{ об. \% SiC}$ , модифицированных восстановленным оксидом графена, подробно описана в [80,

81]. Для этого твердые материалы – порошки  $HfB_2 (>98\%$ , размер частиц 2–3 мкм, а размер агрегатов 20–60 мкм, “Тугоплавкие материалы”) и оксида графена (размер пластинок  $\leq 3$  мкм, число графеновых слоев  $\leq 2$ , “АккоЛаб”) диспергировались в растворе фенолформальдегидной смолы (“Карболит”). В полученную дисперсию вводили катализатор гидролиза муравьиной кислоты ( $>99\%$ , “Спектр-Хим”) и тетраэтоксисилан (ос. ч., “ЭКОС-1”) с последующим гидролизом водой. После сушки полученный ксерогель карбонизировали с формированием исходного композиционного порошка  $HfB_2-(SiO_2-C)-rGO$  (где  $rGO$  – восстановленный оксид графена), который подвергали реакционному горячему прессованию в графитовых пресс-формах с применением пресса горячего прессования Thermal Technology Inc. (модель HP20-3560-20) при температуре  $1800^\circ\text{C}$  (скорость нагрева  $10 \text{ град/мин}$ , время выдержки  $15 \text{ мин}$ ) и давлении  $30 \text{ МПа}$ . Перед термохимическим воздействием выполняли шлифовку поверхности образцов.

Исследование поведения керамических материалов  $HfB_2-30 \text{ об. \% SiC}$  и  $(HfB_2-30 \text{ об. \% SiC})-2 \text{ об. \% } C_G$  при воздействии сверхзвукового потока недорасширенных высокоэнтальпийных струй воздуха, истекающих из водоохлаждаемого конического сопла с диаметром выходного сечения  $50 \text{ мм}$ , осуществляли на  $100$ -киловаттном высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4. Расстояние от сопла до образца фиксировали на значении  $30 \text{ мм}$ , расход воздуха составлял  $3.6 \text{ г/с}$  (контролировали электронным газовым ротаметром Bronkhorst MV-306), давление в камере находилось в интервале  $(8.1–9.4) \times 10^2 \text{ Па}$ , целевое значение составляло  $8.5 \times 10^2 \text{ Па}$ . Цилиндрические образцы диаметром  $15 \text{ мм}$  и толщиной  $3.1–3.7 \text{ мм}$  вводили в высокоэнтальпийную струю при заданной мощности анодного питания плазмотрона ( $N$ )  $64 \pm 0.6 \text{ кВт}$ , которая оставалась постоянной (в пределах погрешности) в течение всего эксперимента. Суммарное время воздействия составляло  $10 \text{ мин}$  ( $600 \text{ с}$ ). Геометрия модели, в которой закрепляли образцы, подробно описана в работах [77, 78, 82]: образцы устанавливали на трении в гнезде водоохлаждаемого калориметра, зазор заполняли гибкой теплоизоляцией на основе  $SiC$  и углеволокна с целью минимизации тепловых потерь. Расход охлаждающей воды в калориметре измеряли ультразвуковым жидкостным расходомером Bronkhorst ES-FLOW. Разность температур охлаждающей воды на выходе и входе из калориметра измеряли экранированной дифференциальной термомпарой хромель-алюмель.

Среднюю температуру поверхности нагретого образца в центральной его области (диаметр области визирования составлял  $\sim 5 \text{ мм}$ ) измеряли с применением инфракрасного пирометра Mikron

M-770S в режиме пирометра спектрального отношения (температурный интервал 1000–3000°C). Изучение распределения температур по поверхности образца производили с использованием термовизора Тандем VS-415U. Термоизображения записывали при установленном значении спектрального коэффициента излучения  $\epsilon$  на длине волны 0.9 мкм, равном 1, поскольку в ходе воздействия предполагалось изменение  $\epsilon$ . Коррекция к реальным значениям средних температур центральной области, определенных с использованием инфракрасного пирометра, позволила оценить значение спектрального коэффициента излучения и его изменение для обоих материалов в ходе термохимического воздействия. Методика определения теплового потока к лицевой поверхности образца подробно описана в [78].

Для условий экспериментов на установке ВГУ-4 провели численное моделирование неравновесного течения плазмы воздуха в разрядном канале, в истекающих недорасширенных струях воздушной плазмы и при обтекании державки с образцом. Геометрия расчетной области и использованные расчетные методы аналогичны применявшимся в [77] для графитовых образцов, нагретых в сверхзвуковых струях азотной плазмы. Расчет был основан на комплексе программ численного интегрирования уравнений Навье–Стокса [83].

В табл. 1 приведены значения тепловых потоков к нагретым поверхностям образцов, полученные в экспериментах. На рис. 1 показаны расчетные плотности тепловых потоков в точке торможения в зависимости от величины эффективного коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода  $\gamma_w$  на поверхности керамики при температуре поверхности, измеренной в эксперименте. Там же точкой 3 отмечено значение теплового потока, полученное в эксперименте.

Как видно из табл. 1 измеренные значения тепловых потоков при одинаковом режиме обтекания для обоих керамических образцов практически совпадают, но температура поверхности модифицированного графеном образца керамики оказалась ниже.

Рентгенограммы полученных керамических материалов, а также их поверхности после воздействия недорасширенных струй диссоциированного воздуха записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), база данных Crystallography Open Database.

Исследование особенностей микроструктуры окисленной поверхности материалов после воз-

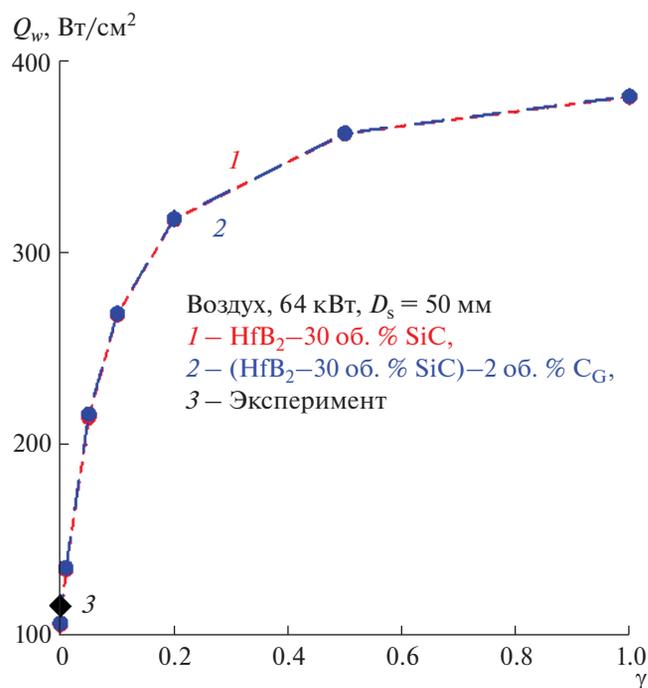
**Таблица 1.** Экспериментальные значения тепловых потоков и цветовой температуры в центре лицевой поверхности образцов

Образец	$T_w$ , К	Тепловой поток, Вт/см <sup>2</sup>
HfB <sub>2</sub> –30 об. % SiC	1750	120
(HfB <sub>2</sub> –30 об. % SiC)–2 об. % C <sub>G</sub>	1716	111

действия на них сверхзвукового потока диссоциированного воздуха выполняли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss с ускорением напряжением 1 и 20 кВ. Элементный состав областей определяли с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы исходных материалов HfB<sub>2</sub>–30 об. % SiC и (HfB<sub>2</sub>–30 об. % SiC)–2 об. % C<sub>G</sub>, записанные перед воздействием недорасширенных струй диссоциированного воздуха (рис. 2, кривые 1 и 2), подтвердили полную конверсию состава



**Рис. 1.** Рассчитанные зависимости плотностей тепловых потоков в критической точке цилиндрической модели  $Q_w$  с керамическими образцами от эффективного коэффициента каталитической рекомбинации атомов азота и кислорода  $\gamma$ ; маркером 3 на кривой отмечены экспериментальные данные.

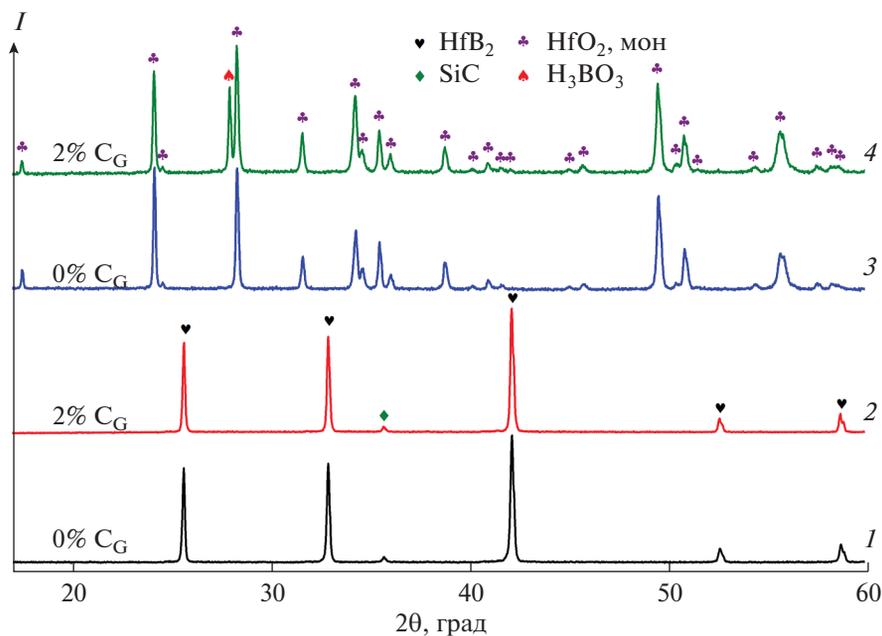


Рис. 2. Рентгенограммы образцов полученных образцов  $\text{HfB}_2$ –30 об. %  $\text{SiC}$  (1, 3) и  $(\text{HfB}_2$ –30 об. %  $\text{SiC})$ –2 об. %  $C_G$  (2, 4) до (1, 2) и после термохимического воздействия (3, 4).

$\text{SiO}_2$ – $\text{C}$  в нанокристаллический кубический  $\text{SiC}$  [84] (средний размер области когерентного рассеяния, оцененный по методу Шеррера, составил 42–48 нм), как это отмечалось ранее [80, 81]. Основной фазой остается гексагональный диборид гафния [85].

Для изучения особенностей окисления данных керамических материалов закрепленный в водоохлаждающей модели образец вводили в сверхзвуковую струю с заданной мощностью анодного питания (64 кВт), после чего выдерживали в течение 10 мин. Охлаждение происходило после отключения питания плазмотрона при обтекании воздухом.

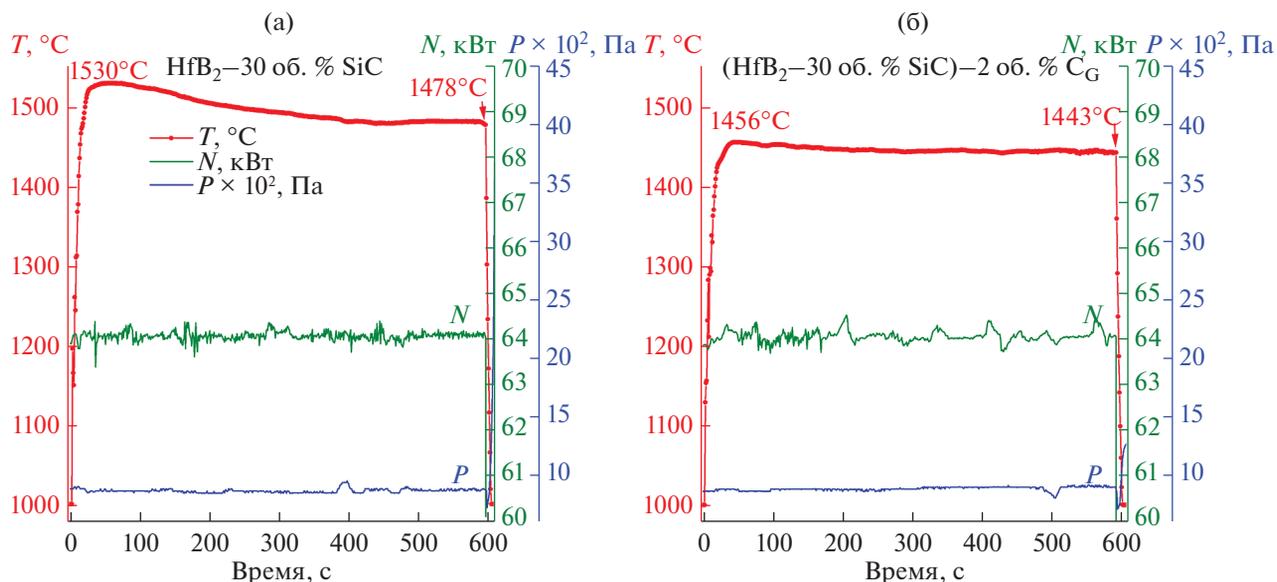
Данные ИК-пирометра спектрального отношения (рис. 3) показали, что для недопированного материала  $\text{HfB}_2$ –30 об. %  $\text{SiC}$  отмечается повышенная по сравнению с допированным графеном материалом температура поверхности, особенно в начале эксперимента – в конце первой минуты воздействия она составляет  $1530^\circ\text{C}$ . По мере изменения состава поверхности под действием окисления происходит существенное снижение температуры поверхности до  $\sim 1480^\circ\text{C}$ . При этом на второй половине шестой минуты эксперимента происходит стабилизация температуры поверхности в интервале  $1478$ – $1482^\circ\text{C}$ . Суммарный перепад температур за 10 мин воздействия при фиксированной мощности составил около  $50^\circ\text{C}$ .

Для образца ультравысокотемпературного керамического материала, допированного 2 об. % графена, уже на первых минутах воздействия на

поверхности установилась температура  $1456^\circ\text{C}$ , что на  $\sim 75^\circ\text{C}$  ниже по сравнению с таковой для образца  $\text{HfB}_2$ –30 об. %  $\text{SiC}$ . Однако и снижение данного параметра за время эксперимента также отмечалось гораздо меньше: за 10 мин окисления она уменьшилась до  $1443^\circ\text{C}$ .

Анализ данных термовизора (рис. 4) показал, что для обоих керамических материалов характерно достаточно равномерное распределение температуры по всей лицевой поверхности. На поверхности отсутствуют отдельные яркие точки, обычно связанные с перегретыми участками поверхности, от которых начинается резкий рост температуры (“скачок температуры” [86]), наблюдавшийся в том числе для материалов, допированных графеном, при длительном (33 мин) воздействии со ступенчатым увеличением мощности и соответствующим повышением теплового потока с  $363$  до  $779 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  в другой конфигурации закрепления керамических образцов в модели [80, 81]. Тем не менее, на температурных профилях видно, что для материала  $\text{HfB}_2$ –30 об. %  $\text{SiC}$  наблюдается несколько больший перепад температур ( $\sim 55$ – $60^\circ\text{C}$ ) по сравнению с таковым для модифицированного графеном материала ( $\sim 35$ – $40^\circ\text{C}$ ), что может объясняться более высокой теплопроводностью последнего.

Изменение массы образцов после воздействия на них сверхзвуковых потоков диссоциированного воздуха в обоих случаях чрезвычайно мало: для материала  $\text{HfB}_2$ –30 об. %  $\text{SiC}$  наблюдался прирост массы  $\sim 0.09\%$ , а для  $(\text{HfB}_2$ –30 об. %  $\text{SiC})$ –2 об. %  $C_G$  – унос



**Рис. 3.** Изменение средней температуры в центре лицевой поверхности образца ( $T$ ), определенной с помощью ИК-пиromanометра, мощности генератора плазматрона по анодному питанию ( $N$ ) и давления в барокамере ( $P$ ) в эксперименте по теплообмену образцов  $\text{HfB}_2$ -30 об. %  $\text{SiC}$  (а) и  $(\text{HfB}_2$ -30 об. %  $\text{SiC})$ -2 об. %  $\text{C}_G$  (б) в недорасширенной высокоэнтальпийной воздушной струе.

составил 0.04%, что свидетельствует о малой деградации, вероятно, преимущественно на поверхности.

Определенные тепловые потоки для обоих образцов, измеренные непосредственно перед завершением воздействия, очень близки и составили 120 (для  $\text{HfB}_2$ -30 об. %  $\text{SiC}$ ) и 111  $\text{Вт см}^{-2}$  (для  $(\text{HfB}_2$ -30 об. %  $\text{SiC})$ -2 об. %  $\text{C}_G$ ).

Оценка интегрального коэффициента излучения  $\epsilon_t$  показала, что по мере воздействия и, соответственно, окисления поверхности материалов происходит систематическое снижение данного показателя: с 0.61 до 0.53 для керамики  $\text{HfB}_2$ -30 об. %  $\text{SiC}$  и с 0.50 до 0.45 для материала  $(\text{HfB}_2$ -30 об. %  $\text{SiC})$ -2 об. %  $\text{C}_G$ . Такое поведение характерно для ультравысокотемпературных керамических материалов на основе  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$  (для составов на основе  $\text{HfB}_2$ - $\text{SiC}$  исследований зависимости излучательных свойств от состава поверхности нами не найдено). Так, в исследовании [72] для образцов состава  $\text{ZrB}_2$ -15 об. %  $\text{SiC}$  и  $\text{ZrB}_2$ -10 об. %  $\text{HfB}_2$ -15 об. %  $\text{SiC}$  при давлении 10 и 200 Па установлено, что при температуре  $<1500$  К интегральный полусферический коэффициент излучения (0.6–40  $\mu\text{м}$ ) составляет 0.7–0.75, а при более высокой температуре определяется оксидным составом поверхности. В работе [65] показано, что при давлении в камере 200 Па и ступенчатом нагреве с 1300 до 1800°C (суммарное время воздействия 10 мин) для керамических изделий полусферической формы и в виде закругленного конуса (состав  $\text{ZrB}_2$ -20 об. %  $\text{SiC}$ ) под воздействием потока

диссоциированного воздуха ( $q = 4.7$ –11  $\text{МВт} \cdot \text{м}^{-2}$ ) спектральный коэффициент излучения (1  $\mu\text{м}$ ) уменьшается с  $\sim 0.8$  до 0.63–0.66 (в зависимости от формы детали). В исследовании [73] показано, что на температурную зависимость излучательных свойств существенное влияние оказывает не только соотношение основных компонентов, но и химическая природа, и содержание спекающей добавки (на примере  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{ZrSi}_2$ ). В работах [67] и [68] экспериментально изучено влияние состояния поверхности (в том числе химический состав, толщина оксидного слоя, шероховатости) образца  $\text{ZrB}_2$ -20 об. %  $\text{SiC}$  на коэффициенты излучения; подтвержден факт, что наличие на поверхности стекловидного силикатного слоя приводит к их увеличению. Присутствие на поверхности пористого  $\text{ZrO}_2$  повышает спектральный коэффициент излучения в  $\sim 1.5$  раза по сравнению с образцом, поверхность которого покрыта силикатным стеклом (в результате предварительного окисления) [68]. Единственный найденный источник [70], в котором изучены оптические свойства керамики, модифицированной углеродным материалом – графитом, состава  $\text{ZrB}_2$ -15 об. %  $\text{SiC}$ -15 об. %  $\text{C}$  также свидетельствует о том, что предварительное окисление в стоячем воздухе приводит к снижению интегрального нормального коэффициента излучения с 0.91 до 0.66 по мере увеличения температуры окисления с 1100 до 1800°C и, следовательно, изменения состава окисленной поверхности.

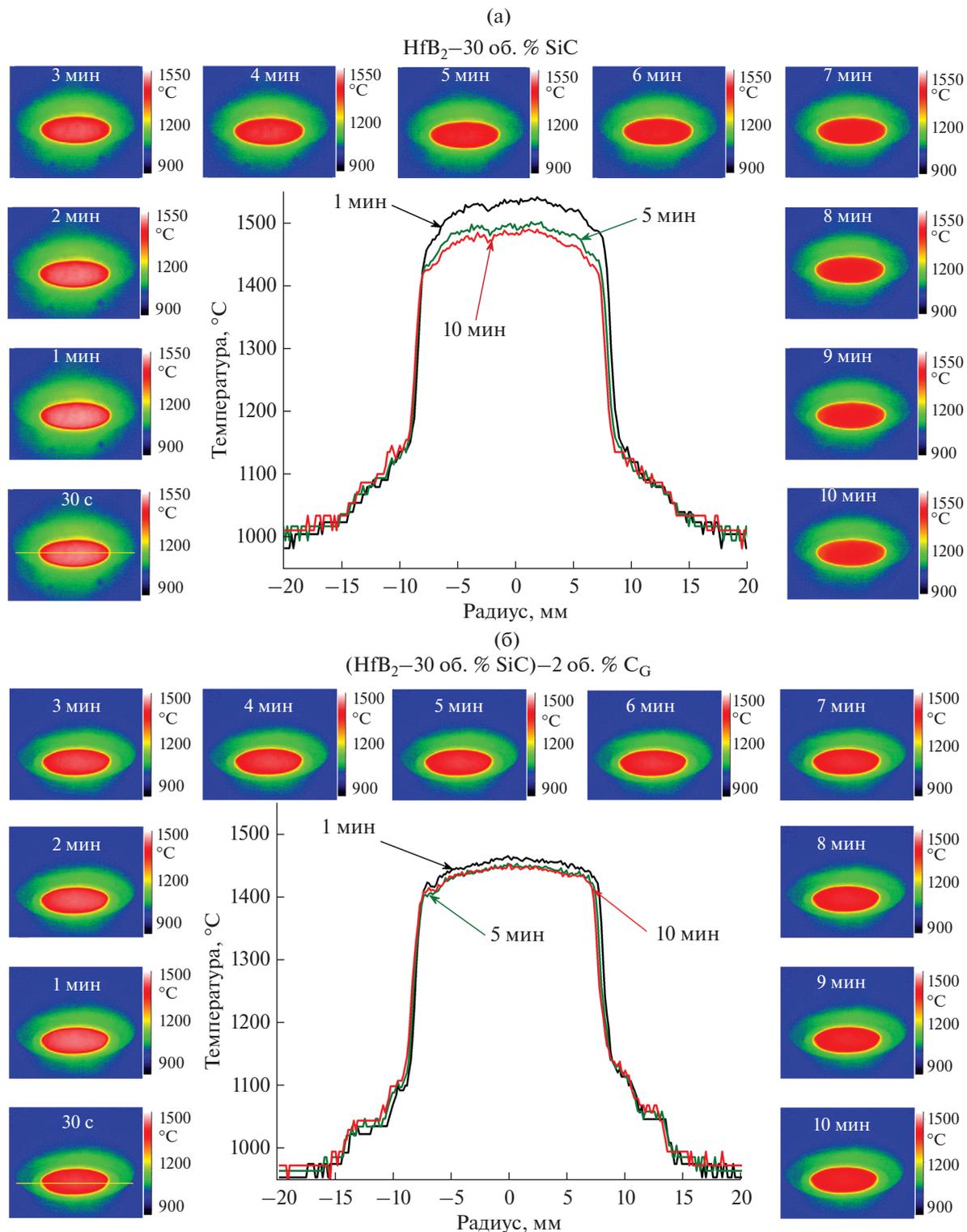


Рис. 4. Тепловые изображения на различных стадиях воздействия и типичные распределения температуры вдоль диаметра на 1, 5 и 10 мин эксперимента образцов HfB<sub>2</sub>–30 об. % SiC (а) и (HfB<sub>2</sub>–30 об. % SiC)–2 об. % C<sub>G</sub> (б).

Несмотря на то, что корректное определение излучательной способности поверхности материала, нагретого до высокой температуры реакционно способным высокоэнтальпийным потоком

газа, представляет собой отдельную сложную задачу, которая не была целью настоящей работы, в данном случае на основе оценок значений  $\epsilon_t$  для материалов разного состава можно сделать об-

щий вывод о существующей тенденции к их снижению по мере окисления в результате модификации состава поверхности. При этом разница в полученных величинах может быть связана с различием в химическом составе окисленной поверхности УНТС.

Из сравнений величин плотностей тепловых потоков, полученных в расчетах и экспериментах, можно заключить, что эффективный коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода  $\gamma_w$  меньше 0.01. Таким образом, в условиях обтекания сверхзвуковой струей воздушной плазмы образцы керамики проявляют себя как низкокatalитичные материалы.

Рентгенофазовый анализ окисленной поверхности (рис. 2, кривые 3 и 4) показал, что несмотря на незначительную разницу и в температуре поверхности, установившейся в результате нагрева недорасширенной высокоэнтальпийной воздушной струей, и в тепловых потоках, ее фазовый состав различается. Основным кристаллическим продуктом окисления (а для образца  $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC – единственным) является моноклинный оксид гафния [87]. В то время как для модифицированного 2 об. % графена образца на поверхности присутствует большое количество борной кислоты [88], которая образуется при хранении материала, содержащего оксид бора, при обычной атмосферной влажности.

Исследование особенностей микроструктуры поверхности методом РЭМ с локальным EDX-анализом подтверждает значительное различие в химическом составе и морфологии окисленной поверхности образцов  $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC и ( $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC)–2 об. %  $\text{C}_G$  (рис. 5–8). Так, для немодифицированного УНТС (рис. 5) поверхность покрыта пористой керамической коркой, которая преимущественно состоит из оксида гафния, о чем свидетельствуют данные EDX-анализа (табл. 2,  $n(\text{Hf}) : n(\text{Si}) \approx 9$ ) и картирования распределения элементов Hf и Si (рис. 6). Причем, слой  $\text{HfO}_2$  является нанопористым (размер пор варьируется в интервале 15–50 нм). По поверхности достаточно равномерно распределены выступающие сферические образования – пузырьки на основе боросиликатного стекла, обогащенного кремнием, размер которых находится в интервале от 4 до 40 мкм. Несмотря на то, что в местах их локализации на рис. 6 очень заметно снижение содержания гафния, а, по данным EDX-анализа,  $n(\text{Hf}) : n(\text{Si})$  составляет 0.2, анализ микрофотографий, полученных в режиме контраста по среднему атомному номеру (рис. 5г), показывает, что при формировании таких пузырьков в результате нагрева образца происходит также захват высокодисперсных частиц  $\text{HfO}_2$  (размер  $\sim 50$ – $300$  нм), образующих внешнюю сферическую поверхность.

**Таблица 2.** Мольное соотношение гафния и кремния на окисленной поверхности (данные EDX)

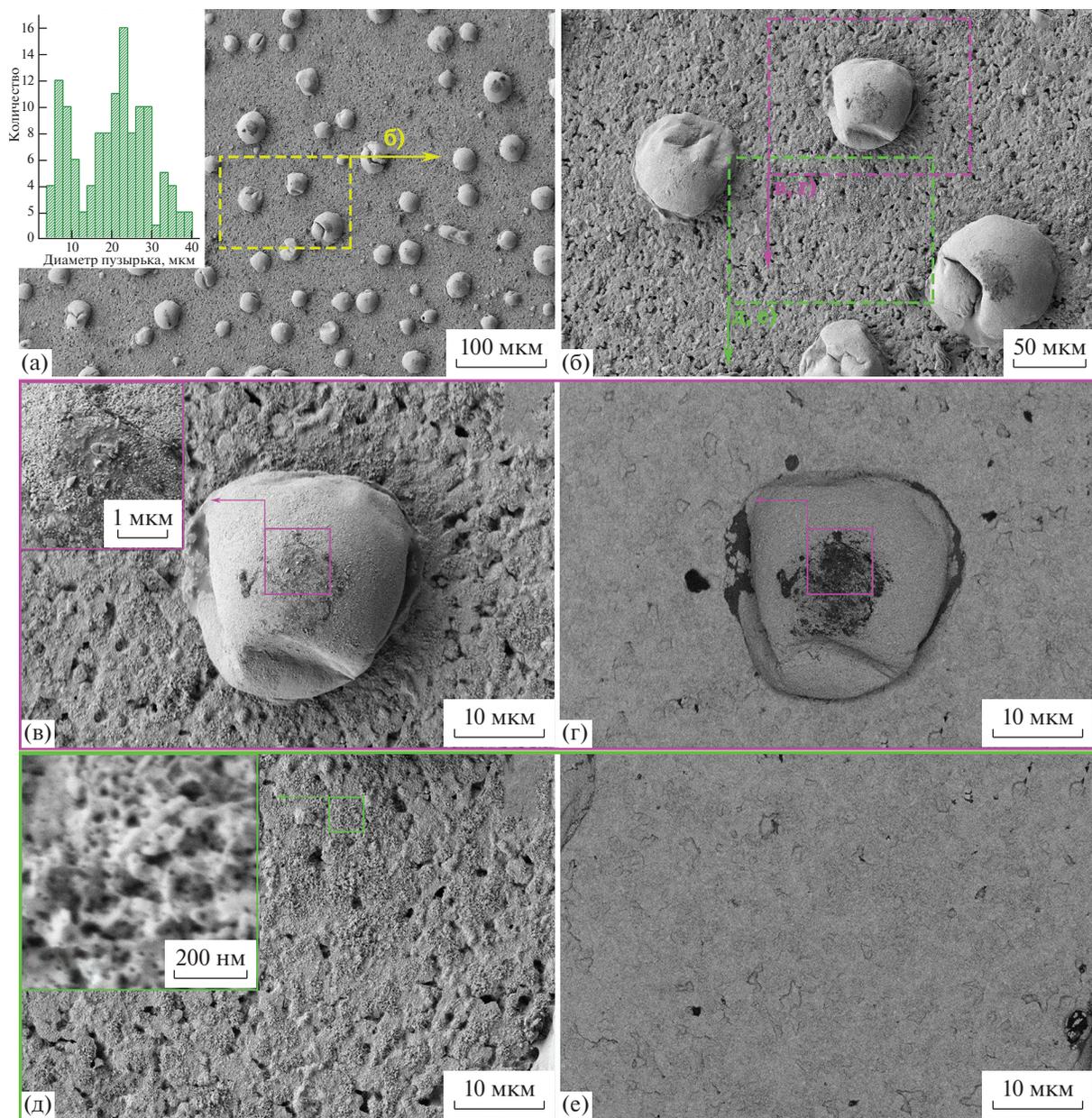
Область	$n(\text{Hf}) : n(\text{Si})$
Образец $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC*	
Полная область микрофотографии	2.18
Точка 1 (между пузырьками)	9.24
Точка 2 (пузырек)	0.22
Образец ( $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC)–2 об. % $\text{C}_G$ **	
Полная область микрофотографии	3.35
Область 1 (между пузырьками)	4.90
Точка 2 (пузырек)	0.05

\* Области окисленной поверхности образца  $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC, для которых выполнялся элементный анализ, размечены на рис. 6.

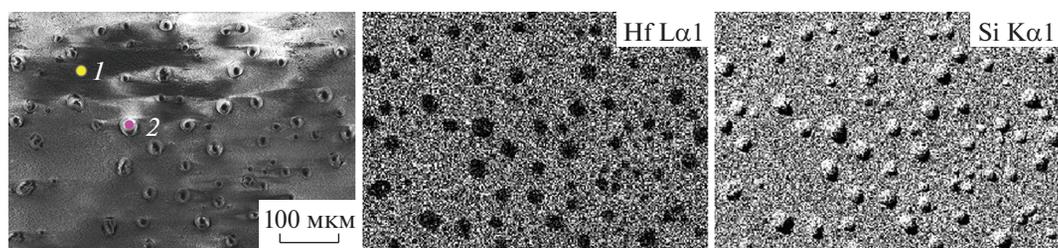
\*\* Области окисленной поверхности образца ( $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC)–2 об. %  $\text{C}_G$ , для которых выполнялся элементный анализ, размечены на рис. 8.

Для образца ( $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC)–2 об. %  $\text{C}_G$  над преимущественно керамической поверхностью  $\text{HfO}_2$  также выступают пузырьки (рис. 7), которые образовали капли проступающего силикатного расплава. Однако их количество существенно меньше (рис. 8), о чем свидетельствует увеличение отношения  $n(\text{Hf}) : n(\text{Si})$ , полученное для всей области сканирования. Кроме того, заметно (рис. 7з), что сплошность керамического верхнего слоя на основе  $\text{HfO}_2$  значительно меньше по сравнению с образцом  $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC – между островками пористого диоксида гафния встречаются области силикатного расплава на основе  $\text{SiO}_2$ .

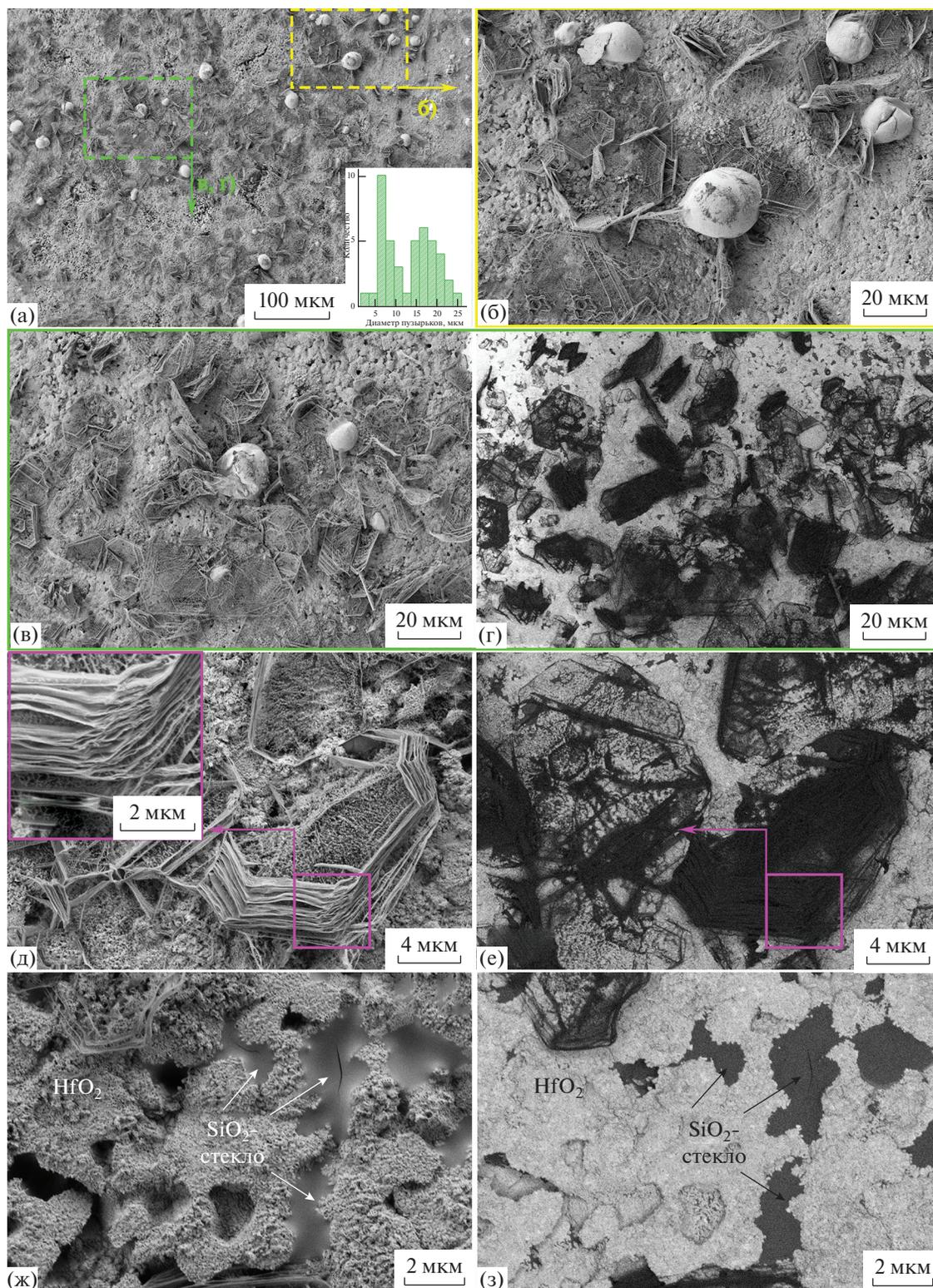
Необходимо отметить присутствие на поверхности образца ( $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC)–2 об. %  $\text{C}_G$  после термохимического воздействия большого количества объемных ажурных структур, ранее отнесенных полимерному  $\text{SiO}$  [89]. Однако более тщательное исследование, в том числе анализ морфологии частиц, позволяет предположить, что эти образования относятся скорее к частицам борной кислоты (рефлексы которой присутствуют на рентгенограмме окисленной поверхности (рис. 2, кривая 4)), которая образуется при хранении оксида бора в газовой среде, содержащей атмосферную влагу. Таким образом, можно косвенно сказать, что образование подобных объемных структур  $\text{H}_3\text{BO}_3$  является маркером повышенного содержания оксида бора в составе боросиликатного стекла на поверхности керамики. Вероятно, это вызвано меньшей температурой, установившейся на поверхности в результате нагрева высокоэнтальпийным потоком воздуха.



**Рис. 5.** Микроструктура окисленной поверхности образца  $\text{HfB}_2$ -30 об. % SiC по данным РЭМ: а, б, в, д – по данным детектора вторичных электронов; г, е – в режиме контраста по среднему атомному номеру, ускоряющее напряжение 1 кВ; на врезке – распределение по размерам диаметров пузырьков на поверхности.



**Рис. 6.** Микроструктура (РЭМ, ускоряющее напряжение 20 кВ) и соответствующее картирование распределения элементов на окисленной поверхности образца  $\text{HfB}_2$ -30 об. % SiC.



**Рис. 7.** Микроструктура окисленной поверхности образца ( $\text{HfB}_2$ –30 об. %  $\text{SiC}$ )–2 об. %  $\text{C}_G$  по данным РЭМ: а, б, в, д, ж – по данным детектора вторичных электронов; г, е, з – в режиме контраста по среднему атомному номеру, ускоряющее напряжение 1 кВ; на врезке – распределение по размерам диаметров пузырьков на поверхности.

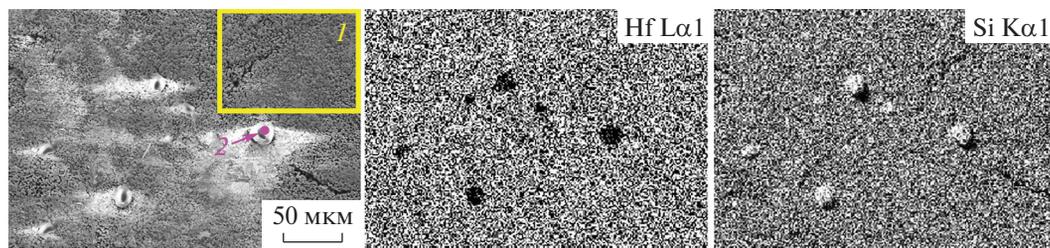


Рис. 8. Микроструктура (РЭМ, ускоряющее напряжение 20 кВ) и соответствующее картирование распределения элементов на окисленной поверхности образца ( $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC)–2 об. %  $\text{C}_G$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для ультравысокотемпературных керамических материалов  $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC и ( $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC)–2 об. %  $\text{C}_G$  выполнено экспериментальное и численное исследование течений и теплообмена в недорасширенных струях диссоциированного воздуха для условий, которые реализуются на 100-киловаттном ВЧ-плазматроне ВГУ-4.

Несмотря на достаточно близкие значения температур, установившиеся на поверхности в результате нагрева высокоэнтальпийным потоком диссоциированного воздуха (для немодифицированного образца температура превысила таковую для образца, содержащего графен, лишь на 35–75°C) и близость измеренных тепловых потоков (111 и 120 Вт  $\text{см}^{-2}$ ), отмечены значительные различия в микроструктуре, элементном и фазовом составе окисленной поверхности.

Вероятно, с этим связано и различие значений оцененного интегрального коэффициента излучения для этих керамических материалов. Однако для обоих УНТС отмечена общая тенденция к снижению  $\epsilon_i$  по мере окисления, что соответствует описанной в литературе ситуации. Так, для керамического материала  $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC установлено уменьшение данного параметра в результате термохимического воздействия с 0.61 до 0.53, а для керамики ( $\text{HfB}_2$ –30 об. % SiC)–2 об. %  $\text{C}_G$  – с 0.50 до 0.45.

Установлено, что в условиях обтекания сверхзвуковой струей воздушной плазмы исследованные образцы керамики проявляют себе как низкокatalитичные материалы.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Изучение микроструктуры и фазового состава образцов выполнено с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование термохимического поведения образца, допированного графеном, выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-01-00056). Эксперимент на ВЧ-плазматроне ВГУ-4 частично поддержан государственным заданием Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (№ госрегистрации АААА-А20-120011690135-5), а численное моделирование – государственным заданием Института механики МГУ им. М.В. Ломоносова (№ госрегистрации АААА-А16-116021110205-0).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 11. P. 1269. <https://doi.org/10.1134/S003602361311017X>
2. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 11. P. 1298. <https://doi.org/10.1134/S0036023614110217>
3. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1361. <https://doi.org/10.1134/S0036023614120250>
4. Dubey S., Ariharan A., Nisar A. et al. // Scr. Mater. 2022. V. 218. P. 114776. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114776>
5. Liégaut C., Bertrand P., Maillé L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 7. P. 3168. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.029>
6. Pellegrini C., Balat-Pichelin M., Rapaud O. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 2. P. 2177. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.310>
7. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S0036023618010187>
8. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 386. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05029-9>
9. Han J., Hu P., Zhang X. et al. // Compos. Sci. Technol. 2008. V. 68. № 3–4. P. 799. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.08.017>

10. Potanin A.Y., Astapov A.N., Pogozhev Y.S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 16. P. 34.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.018>
11. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г. et al. Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции. М.: ИП Коняхин А.В. (Book Jet), 2020.
12. Nisar A., Hassan R., Agarwal A. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 7. P. 8852.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.199>
13. Aguirre T.G., Lamm B.W., Cramer C.L. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 6. P. 7344.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.314>
14. Squire T.H., Marschall J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. № 11. P. 2239.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.026>
15. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. // Int. Mater. Rev. 2012. V. 57. № 1. P. 61.  
<https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000012>
16. Savino R., Criscuolo L., Di Martino G.D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 8. P. 2937.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.043>
17. Parthasarathy T.A., Petry M.D., Cinibulk M.K. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 3. P. 907.  
<https://doi.org/10.1111/jace.12180>
18. Paul A., Jayaseelan D.D., Venugopal S. et al. // Am. Ceram. Soc. Bull. 2012. V. 91. № 1. P. 22.
19. Justin J.F., Jankowiak A. // J. AerospaceLab 2011. V. 3. № AL03-08. P. 11.
20. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 1. P. 338.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04927.x>
21. Opeka M.M., Talmay I.G., Zaykoski J.A. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 19. P. 5887.  
<https://doi.org/10.1023/B:JM-SC.0000041686.21788.77>
22. Eakins E., Jayaseelan D.D., Lee W.E. // Metall. Mater. Trans. A 2011. V. 42. № 4. P. 878.  
<https://doi.org/10.1007/s11661-010-0540-8>
23. Pogozhev Y.S., Potanin A.Y., Rupasov S.I. et al. // Russ. J. Non-Ferrous Met. 2020. V. 61. № 6. P. 704.  
<https://doi.org/10.3103/S1067821220060164>
24. Justin J.-F., Julian-Jankowiak A., Guérineau V. et al. // CEAS Aeronaut. J. 2020. V. 11. № 3. P. 651.  
<https://doi.org/10.1007/s13272-020-00445-y>
25. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1697.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
26. Jarman J.D., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 5. P. 2107.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.019>
27. Liu C., Yuan X., Wang W. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 3. P. 4055.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.195>
28. Silvestroni L., Gilli N., Migliori A. et al. // Compos. Part B Eng. 2020. V. 183. P. 107618.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107618>
29. Ghassemi Kakroudi M., Dehghanzadeh Alvari M., Shahedi Asl M. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 3. P. 3725.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.093>
30. Silvestroni L., Mungiguerra S., Sciti D. et al. // Corros. Sci. 2019. V. 159. P. 108125.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108125>
31. Ma H.-B., Zou J., Zhu J.-T. et al. // Scr. Mater. 2018. V. 157. P. 76.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.07.038>
32. Zou J., Rubio V., Binner J. // Acta Mater. 2017. V. 133. P. 293.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.033>
33. Ma H.-B., Zou J., Zhu J.-T. et al. // Acta Mater. 2017. V. 129. P. 159.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.052>
34. Monteverde F., Silvestroni L. // Mater. Des. 2016. V. 109. P. 396.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.114>
35. Liu Z., Bu H., Zhang W. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 15. P. 21162.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.009>
36. Mohammadzadeh B., Jung S., Lee T.H. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 8. P. 11438.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.271>
37. Wei C., Zhang Z., Ma X. et al. // Corros. Sci. 2022. V. 197. P. 110051.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110051>
38. Zhang J., Chen H., Xiao G. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 6. P. 8097.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.011>
39. Golla B.R., Thimmappa S.K. // J. Alloys Compd. 2019. V. 797. P. 92.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.097>
40. Ahmadi Z., Nayebi B., Shahedi Asl M. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 13. P. 9699.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.144>
41. Xia C., Delbari S.A., Ahmadi Z. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 18. P. 29334.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.054>
42. Nguyen V.-H., Ali Delbari S., Ahmadi Z. et al. // Results Phys. 2020. V. 19. P. 103348.  
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103348>
43. Zhang Z., Wei C., Liu R. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 9. P. 11973.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.039>
44. Pourmohammadi Vafa N., Ghassemi Kakroudi M., Shahedi Asl M. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 13. P. 21533.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.255>
45. Yang Y., Qian Y., Xu J. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 14. P. 16150.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.075>
46. Jaber Zamharir M., Zakeri M., Razavi M. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2022. V. 103. P. 105775.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105775>
47. Zhu M., Zhang L., Li N. et al. // Ceram. Int. 2022.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.378>
48. Gui K., Liu F., Wang G. et al. // J. Adv. Ceram. 2018. V. 7. № 4. P. 343.  
<https://doi.org/10.1007/s40145-018-0284-2>
49. Bai Y., Ma Y., Sun M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 14. P. 3938.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.005>

50. *Gopinath N.K., Jagadeesh G., Basu B.* // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 11. P. 6925.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16548>
51. *Purwar A., Thiruvencatam V., Basu B.* // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 10. P. 4860.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15001>
52. *Bai Y., Zhang B., Du H. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1841.  
<https://doi.org/10.1111/jace.17610>
53. *Li N., Hu P., Xing P.F. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 479. P. 012067.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/479/1/012067>
54. *Bannykh D.A., Lozanov V.V., Baklanova N.I.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 4. P. 343.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168521040026>
55. *Bannykh D., Utkin A., Baklanova N.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. V. 84. P. 105023.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105023>
56. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1772.  
<https://doi.org/10.1134/S003602361814005X>
57. *Liu Y., Cheng Y., Ma D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 9. P. 3699.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.03.045>
58. *Shahedi Asl M., Sabahi Namini A., Delbari S.A. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 275. P. 125322.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125322>
59. *Zhang D., Yu H., Wang A. et al.* // Corros. Sci. 2021. V. 190. P. 109706.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109706>
60. *Popov O., Vleugels J., Zeynalov E. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 15. P. 5012.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.039>
61. *Nisar A., Bajpai S., Khan M.M. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 13. P. 21689.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.276>
62. *Cao J., Wang M., Wang L. et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2022. V. 19. № 4. P. 2285.  
<https://doi.org/10.1111/ijac.14014>
63. *Nguyen V.-H., Delbari S.A., Shahedi Asl M. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 9. P. 12459.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.103>
64. *Nguyen V.-H., Delbari S.A., Shahedi Asl M. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V. 95. P. 105457.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105457>
65. *Monteverde F., Savino R., Fumo M.D.S. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. № 11. P. 2313.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.029>
66. *Fisenko A.I., Lemberg V.* // Int. J. Thermophys. 2013. V. 34. № 3. P. 486.  
<https://doi.org/10.1007/s10765-013-1429-8>
67. *Wang F., Cheng L., Xie Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 625. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.191>
68. *Li N., Xing P., Li C. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 409. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.266>
69. *Liu L., Yang L., Ma H. et al.* // J. Asian Ceram. Soc. 2021. V. 9. № 4. P. 1506.  
<https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1999559>
70. *Meng S., Chen H., Hu J. et al.* // Mater. Des. 2011. V. 32. № 1. P. 377.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.06.007>
71. *Scatteia L., Borrelli R., Cosentino G. et al.* // J. Spacecr. Rockets 2006. V. 43. № 5. P. 1004.  
<https://doi.org/10.2514/1.21156>
72. *Scatteia L., Alfano D., Monteverde F. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 5. P. 1461.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02325.x>
73. *Balat-Pichelin M., Bêche E., Sciti D. et al.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 7. P. 9731.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.059>
74. *Mungiguerra S., Di Martino G.D., Cecere A. et al.* // Int. J. Heat Mass Transf. 2020. V. 156. P. 119910.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119910>
75. *Zhang Y., Sanvito S.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 566. P. 150622.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150622>
76. *Marschall J., Chamberlain A., Crunkleton D. et al.* // J. Spacecr. Rockets 2004. V. 41. № 4. P. 576.  
<https://doi.org/10.2514/1.2879>
77. *Kolesnikov A.F., Lukomskii I.V., Sakharov V.I. et al.* // Fluid Dyn. 2021. V. 56. № 6. P. 897.  
<https://doi.org/10.1134/S0015462821060070>
78. *Kolesnikov A.F., Kuznetsov N.T., Murav'eva T.I. et al.* // Fluid Dyn. 2022. V. 57. № 4. P. 513.  
<https://doi.org/10.1134/S0015462822040061>
79. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // Vacuum. 2023.
80. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 1. P. 30.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.020>
81. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1405.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362109014X>
82. *Лукомский И.В., Чаплыгин А.В., Колесников А.Ф.* Устройство для измерения теплового потока к поверхности материала, нагретого в струе высокоэнтальпийного газа до высоких температур. Пат. RU 205572. 2021.
83. *Afonina N.E., Gromov V.G., Sakharov V.I.* // Proc. 5th Eur. Symp. Aerothermodyn. Space Veh. 2004. P. 323.
84. *Burdick C.L., Owen E.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. № 12. P. 1749.  
<https://doi.org/10.1021/ja02245a001>
85. *Holleck H.* // J. Nucl. Mater. 1967. V. 21. № 1. P. 14.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90724-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90724-6)
86. *Marschall J., Pejakovic D., Fahrenholtz W.G. et al.* // J. Thermophys. Heat Transf. 2012. V. 26. № 4. P. 559.  
<https://doi.org/10.2514/1.T3798>
87. *Whittle K.R., Lumpkin G.R., Ashbrook S.E.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 2. P. 512.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.011>
88. *Shuvalov R.R., Burns P.C.* // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 2003. V. 59. № 6. P. 147.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270103009685>
89. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 446.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620030146>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.92:546.59

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ Cu/Ag ТИПА  
ЯДРО–ОБОЛОЧКА И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ© 2022 г. С. Ш. Рашидова<sup>а</sup>, Н. Р. Вохидова<sup>а</sup>, О. В. Алексеева<sup>б</sup>, В. Д. Шибаетова<sup>б</sup>,  
А. В. Евдокимова<sup>б</sup>, А. В. Агафонов<sup>б</sup> \*<sup>а</sup>Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, ул. А. Кадыри, 76,  
Ташкент, 100128 Узбекистан<sup>б</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: ava@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 06.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 30.07.2022 г.

Методом химического восстановления синтезированы биметаллические наночастицы Cu/Ag с регулируемой формой и размерами. На основании данных сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что при соотношении  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.33$  моль формируются частицы типа ядро–оболочка, в которых на поверхности наночастиц меди образуется серебряное покрытие. Показано, что биметаллические наночастицы Cu/Ag проявляют повышенную термическую стабильность по сравнению с отдельно взятыми монометаллическими наночастицами Cu и Ag. Обнаружено, что биметаллические наночастицы обладают антимикробной активностью по отношению к ряду патогенных микроорганизмов, что представляет интерес для создания препаратов медицинского назначения.

**Ключевые слова:** полимерная матрица, биметаллические наночастицы Cu/Ag, структура ядро–оболочка, термостабильность, ингибирующая зона, антимикробная активность

**DOI:** 10.31857/S0044457X22601146

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы вырос интерес к синтезу наночастиц (НЧ) типа ядро–оболочка, “янус”, интерметаллидам, легированным наночастицам и др. Наличие двух и более металлических атомов благодаря синергизму в сравнении с монометаллическими наночастицами способствует появлению у этих частиц более высокой механической и каталитической эффективности, биоактивности и других свойств [1–3]. В настоящее время разработаны фундаментальные основы получения биметаллических наночастиц (БНЧ) типа ядро–оболочка физическими, химическими и микробиологическими методами, которые по комбинации внешней и внутренней сфер могут быть разделены на четыре группы: неорганика/органика, неорганика/неорганика, органика/неорганика и органика/органика [4–6]. Особое значение представляет получение гибридных БНЧ в присутствии высокомолекулярных соединений [3, 7–9]. Полимерстабилизированные БНЧ могут быть применены в качестве сорбентов красителей сточных вод, катализаторов и электропроводящих материалов для 2D- и 3D-технологий, а так-

же препаратов медицинского назначения, обладающих биологической активностью [9–12].

В настоящее время внимание исследователей привлекают биметаллические наночастицы, полученные на основе биогенных металлов (Cu, Co, Zn и др.), среди которых можно выделить системы на основе Cu/Ag в связи с созданием биопрепаратов с улучшенными антимикробными свойствами. Существуют различные методы синтеза БНЧ Cu/Ag, такие как электрохимическое осаждение, пиролиз, золь-гель и химическое восстановление [13]. Синтез биметаллических наночастиц методом химического восстановления осуществляется в одном реакторе и обеспечивает формирование бикомпонентных НЧ со структурой ядро–оболочка с регулируемым составом и степенью чистоты, что является важным фактором для создания препаратов медицинского назначения [2, 14]. Анализ литературных данных показывает, что БНЧ Cu/Ag получают в растворах восстановлением ионов меди(II) в присутствии химических восстановительных агентов ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  и др.), затем в реакционную смесь вводят ионы серебра, и на поверх-

ности НЧ Cu происходит формирование серебряного покрытия. При таком методе получения в составе БНЧ имеются следы оксидных НЧ (CuO/Cu<sub>2</sub>O). Известно, что размер и форму БНЧ можно регулировать в зависимости от соотношения металлических ионов, химической природы и концентрации восстановителей, количества стабилизатора и других факторов [15–18].

Следует отметить, что биологическая активность наноразмерных оксидов в системе медь–серебро зависит от условий синтеза, плотности покрытия поверхности частиц одного металла частицами другого, присутствия оксидных фаз в составе материала, а также от применяемых в процессе синтеза блокирующих органических молекул, препятствующих росту наночастиц и адсорбирующихся на их поверхности.

В связи с этим целью данной работы являлся синтез БНЧ Cu/Ag, а также изучение их структуры и физико-химических и биоактивных свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Все химические вещества применяли без дополнительной очистки. Степень чистоты CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), AgNO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) и поливинилпирролидон (ПВП, MM 55 000, Sigma-Aldrich) составляла 98.0%. В качестве восстановительного агента использовали аскорбиновую кислоту (АА, 99.7%, Sigma-Aldrich), а также этанол для промывания НЧ после центрифугирования.

**Методы исследования.** Морфологию исходных и модифицированных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе QuattroS (Thermo Fisher Scientific, Чехия).

ИК-спектры НЧ регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре VERTEX 80v (Германия).

Структуру порошков исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$  на дифрактометре D2 Phaser (CuK<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda = 0.154$  нм), модернизированном для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состоянии.

Термический анализ выполняли на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA449 F3 (Германия), сопряженном с масс-спектрометром, при следующих условиях: масса образца 10.380 мг, атмосфера Ag (99.998%), скорость потока 30 мл/мин, скорость нагрева 10 град/мин.

Биологически активные свойства растворов моно- и биметаллических наночастиц по отношению к грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам исследовали диско-диффузионным методом в питательной среде агар-агар с применением бумажных дисков, пропитанных растворами [19].

**Синтез образцов.** Для синтеза биметаллических наночастиц Cu/Ag ПВП (MM = 55000, [ПВП] =  $(1.4 - 4.55) \times 10^{-4}$  моль/л) и CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (0.1 М) взвешивали в требуемом количестве и отдельно растворяли в дистиллированной воде, затем полученные растворы перемешивали при 50°C в течение 30 мин и по каплям добавляли раствор аскорбиновой кислоты ([АА] =  $7.1 \times 10^{-3}$  моль/л) до образования светло-розового раствора. Далее в реакционную смесь добавляли раствор AgNO<sub>3</sub> (0.1 М) и наблюдали образование темно-зеленого осадка. Соотношение ионов металлов варьировали в диапазоне  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.25 - 0.33$  моль. Температуру в течение синтеза поддерживали на уровне 50°C. Осадок выделяли центрифугированием, промывали этанолом и высушивали при 50°C до постоянной массы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез биметаллических НЧ осуществляли методом химического восстановления в присутствии солей CuSO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub> и аскорбиновой кислоты (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) (схема). Формирование НЧ Cu/Ag происходит в два этапа: сначала восстанавливаются ионы меди(II), затем на поверхности этих же частиц растут НЧ серебра. Известно, что окислительно-восстановительный потенциал Ag<sup>+</sup>/Ag (0.799 эВ) по сравнению со стандартным водородным электродом выше, чем у Cu<sup>2+</sup>/Cu (0.337 эВ). Вследствие этого при смешивании растворов, содержащих НЧ Cu и ионы Ag, происходят окислительно-восстановительные реакции на поверхности НЧ Cu с образованием серебряной оболочки.

Полученные образцы порошков Cu/Ag были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа XRD и ИК-Фурье-спектроскопии.

На рис. 1 приведены микрофотографии БНЧ Cu/Ag, полученные при различных мольных соотношениях ионов металлов. Видно, что морфология и дисперсность БНЧ Cu/Ag очень чувствительны к исходным соотношениям ионов металлов (Ag<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>). Следует отметить, что в обоих случаях наблюдается агломерация мелких частиц и формируются крупные частицы дендритной структуры.

ЭДС-спектр подтверждает присутствие в порошке БНЧ, синтезированном при  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.33$  моль, наночастиц Ag и Cu в количестве 4.18 и 2.02 мас. % соответственно (рис. 2).

Обнаружено, что поверхность частиц покрыта атомами углерода от ПВП и аскорбиновой кислоты, которые были использованы при синтезе и адсорбированы на поверхность частиц (рис. 3)

Отсутствие на поверхности образца атомов Cu и наличие атомов Ag свидетельствуют о том, что

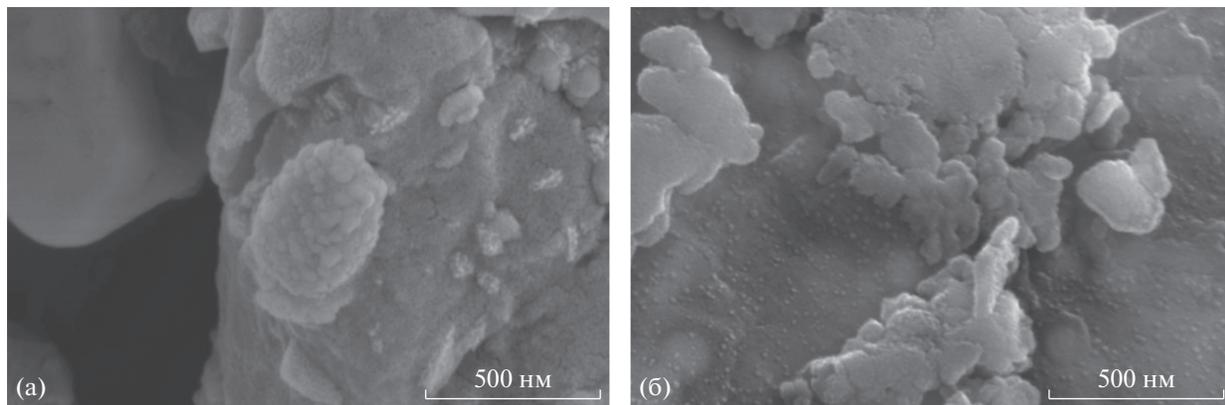


Рис. 1. Микрофотографии БНЧ Cu/Ag, полученных в присутствии ПВП при  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.25$  моль (а) и 0.33 моль (б);  $\times 240000$ .

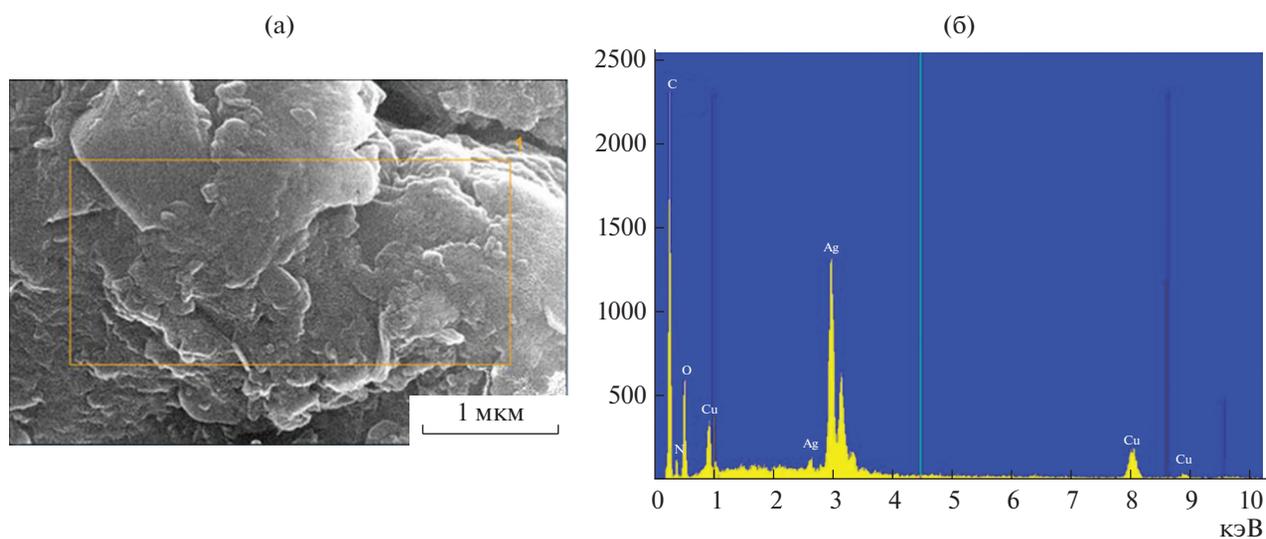


Рис. 2. ЭДС-спектр (а) и профиль (б) наночастиц Cu/Ag.

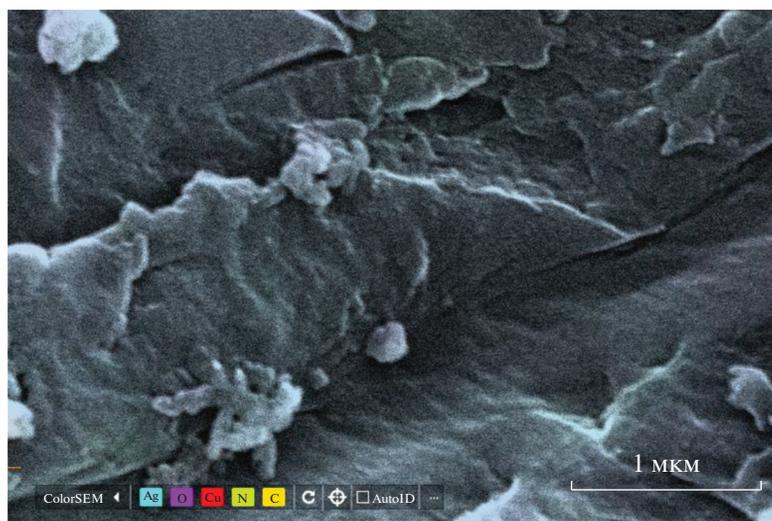


Рис. 3. ЭДС-микрофотография наночастиц Cu/Ag.

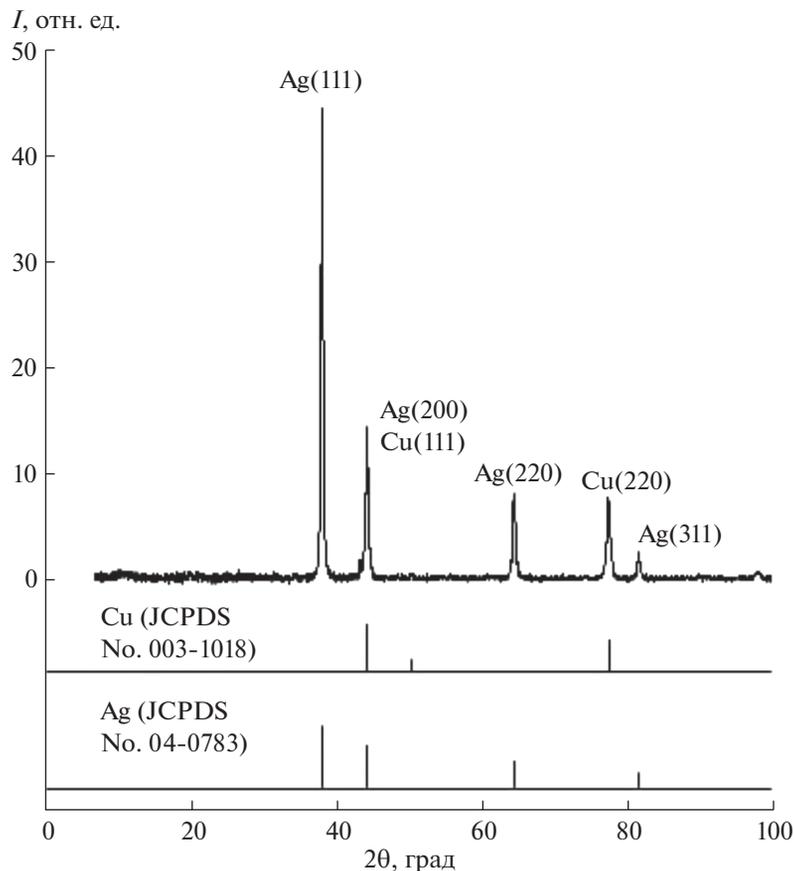


Рис. 4. Рентгенограмма БНЧ Cu/Ag.

метод химического восстановления в выбранных условиях синтеза приводит к получению биметаллических наночастиц со структурой Cu-ядро и Ag-оболочка. Следует отметить, что при получении образцов БНЧ при мольном соотношении  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.25$  при ЭДС-анализе не наблюдается образования идентичных микроструктур.

На рентгенограмме представлены рефлексы БНЧ Cu/Ag, полученных при  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.33$  моль. Как видно из рис. 4, характерные пики НЧ Ag и Cu хорошо согласуются с JCPDS № 04-0783 и 003-1018 соответственно [20, 21].

Рефлексы при углах  $2\theta = 38^\circ, 45^\circ, 64.5^\circ, 82^\circ$  характерны для плоскостей (111), (200), (220), (311) и соответствуют наночастицам Ag. Рефлексы для наночастиц меди наблюдаются при углах  $2\theta = 42^\circ, 50.5^\circ$  и  $77.34^\circ$ , которые могут быть отнесены к кристаллическим плоскостям (111), (200) и (220).

Рефлексы при  $2\theta = 42^\circ$  и  $44^\circ$ , характерные для НЧ Cu и Ag соответственно, накладываются, при этом образуется пик с максимумом при  $2\theta = 44.28^\circ$ , обусловленный формированием БНЧ Cu/Ag, что хорошо согласуется с литературными данными [5, 22–25]. Более интенсивный пик при

$2\theta = 38^\circ$  свидетельствует о наличии высокой степени кристалличности наночастиц.

На рис. 5 представлен ИК-спектр синтезированных БНЧ Cu/Ag, полученных при  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.33$  моль.

Широкая полоса поглощения в области  $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  соответствует гидроксильным группам ПВП. Наличие полосы поглощения при  $1640\text{ см}^{-1}$  обусловлено колебанием O–H-групп аскорбиновой кислоты, пик при  $1403\text{ см}^{-1}$  связан с колебаниями O–C–O-групп ПВП и АА. Полоса поглощения, наблюдаемая вблизи  $1260\text{ см}^{-1}$ , соответствует деформационным колебаниям –C–C–H-групп ПВП и АА. Характерные полосы поглощения НЧ Cu/Ag образуются при  $612, 800, 1030\text{ см}^{-1}$  [25].

Термостабильность наночастиц Cu/Ag была изучена методами термогравиметрии и дифференциальной ТГ в интервале температур  $20\text{--}560^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере (рис. 6). Видно, что при увеличении температуры наблюдается потеря массы навески образца. Начало термического разложения происходит в интервале температур от  $53.6$  до  $130^\circ\text{C}$  из-за десорбции адсорбированной влаги на поверхности НЧ и потери кристаллизационной воды, что способствует уменьше-

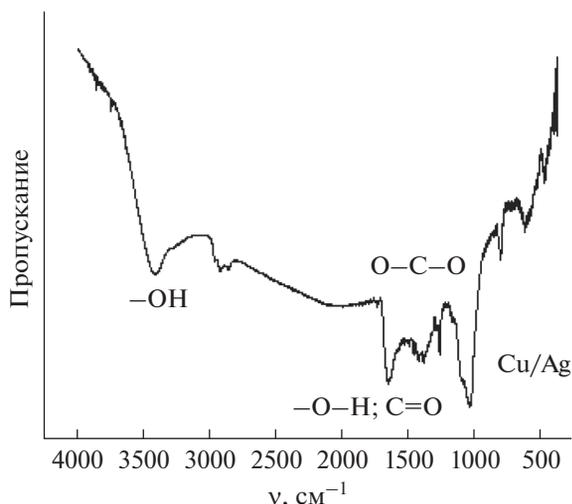


Рис. 5. ИК-Фурье-спектр БНЧ Cu/Ag.

нию веса порошка на 7.06%. В диапазонах температур 169.1–205.2 и 236.5–285.7°C масса наночастиц Cu/Ag уменьшается на 3.22 и 5.99% соответственно из-за разложения хемосорбированной аскорбиновой кислоты, использованной в процессе синтеза. Уменьшение веса на 46.73% при 399.3–452.1°C связано, по-видимому, с разложением ПВП. Интенсивные максимумы ДТГ при 75 и 430.9°C свидетельствуют о том, что испарение влаги и деструкция полимера протекают со скоростью 1.27 и 7.99%/мин соответственно. Следует отметить, что десорбция и разложение органических остатков протекают с очень низкой скоростью (0.52–0.78%/мин).

При нагревании выше 500°C потери массы образца не происходит. При этом общая потеря массы составляет ~63%, что свидетельствует о на-

личии покрытия ПВП на поверхности НЧ Cu/Ag. Согласно [26], температура деструкции для систем Ag/ПВП составляет 430°C, в то время как для синтезированных в настоящей работе порошков БНЧ Cu/Ag – 452.1°C [27].

Таким образом, установлено, что полученные БНЧ Cu/Ag проявляют повышенную термическую стабильность по сравнению с отдельно взятыми монометаллическими НЧ Cu и Ag [28–30].

Антимикробную активность синтезированных моно- и биметаллических частиц Cu/Ag изучали по отношению к ряду грамположительных и грамотрицательных патогенных микроорганизмов, вызывающих внутрибольничные инфекции (табл. 1).

Известно, что наночастицы меди и серебра активно подавляют рост и развитие возбудителей патогенных микроорганизмов. Полученные нами экспериментальные данные также подтверждают, что монометаллические наночастицы меди и серебра предотвращают рост аэробных и анаэробных бактерий с формированием зоны ингибирования в диапазонах  $5.0 \pm 0.1 \dots 15.0 \pm 0.2$  и  $8.0 \pm 0.1 \dots 17.0 \pm 0.2$  мм соответственно. При воздействии на штаммы бактерий *S. aureus* и *E. coli* наибольшей активностью обладают НЧ Ag. Использование биметаллических наночастиц способствует более эффективному подавлению роста этих микроорганизмов примерно в 4–5 раз вследствие синергетического антимикробного эффекта отдельных наночастиц, при этом образуется стерильная зона  $18.0 \pm 0.2$ ,  $19.0 \pm 0.2$  и  $23.0 \pm 0.3$  мм.

Следует отметить, что при воздействии на микроорганизмы рода *Candida albicans* (G+) в выбранной концентрации растворы НЧ меди и серебра не проявляют биологическую активность, однако растворы БНЧ Cu/Ag показали среднюю

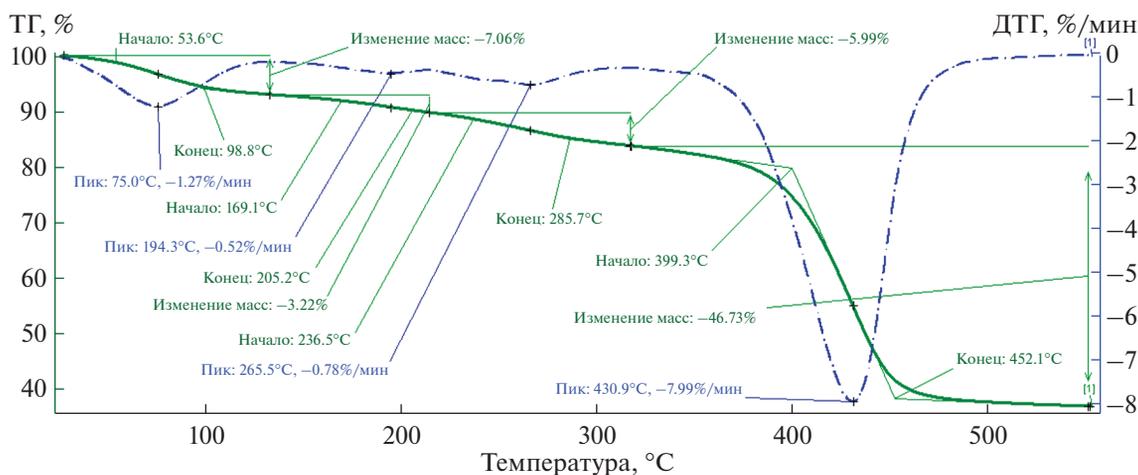


Рис. 6. Термогравиметрический анализ образца БНЧ Cu/Ag.

**Таблица 1.** Характеристика чувствительности микробов к растворам металлических наночастиц в условиях *in vitro* ( $M \pm m$ )

Патогенные микроорганизмы	Стерильная зона, мм		
	Ag	Cu	Cu/Ag
<i>Staph. aureus</i> (G+)	15.0 ± 0.2	7.0 ± 0.2	18.0 ± 0.2
<i>St. epidermidis</i> (G+)	8.0 ± 0.1	5.0 ± 0.1	19.0 ± 0.2
<i>Esch. coli LP</i> (G–)	17.0 ± 0.2	15.0 ± 0.2	23.0 ± 0.3
<i>Candida albicans</i> (G+)	0	0	4.0 ± 0.1

фунгицидность с формированием зоны ингибирования –  $4.0 \pm 0.1$  мм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В присутствии восстановительного агента – аскорбиновой кислоты и полимерной матрицы – ПВП синтезированы биметаллические наночастицы Cu/Ag при различных соотношениях ионов металлов в интервале  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.25–0.33$  моль. Выявлено, что полученный порошок содержит 4.18 мас. % Ag и 2.02 мас. % Cu. Данные рентгеноструктурного анализа и ИК-Фурье-спектроскопии подтверждают факт образования биметаллических наночастиц со структурой яд-

ро-оболочка. Методами ТГ и ДТГ показана высокая термостабильность к окислению порошка БНЧ. На основании сравнительных исследований биологической активности моно- и биметаллических наночастиц обнаружено, что БНЧ Cu/Ag эффективно подавляют рост и развитие возбудителей грамположительных и грамотрицательных патогенов с образованием ингибирующей зоны от  $4.0 \pm 0.1$  до  $23.0 \pm 0.3$  мм благодаря синергетическому эффекту. Полученные результаты могут быть использованы для применения в косметологии и биомедицине в качестве материалов медицинского назначения (мазей, гелей, повязок).

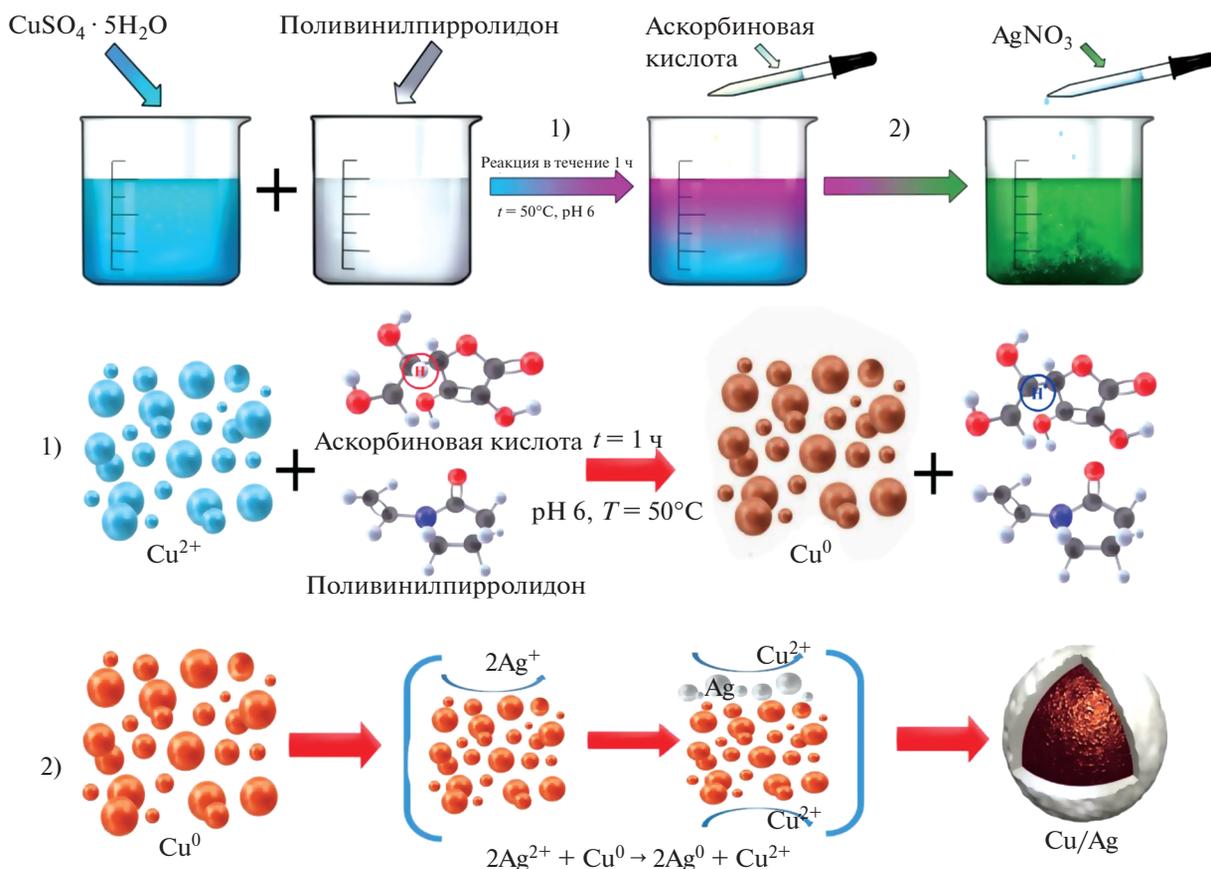


Схема процесса формирования биметаллических наночастиц Cu/Ag методом химического восстановления.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 122040500044-4 и договора о научном сотрудничестве между Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН и Институт химии и физики полимеров АН РУз.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 3. P. 845.  
<https://doi.org/10.1021/cr040090g/asset/images/medium/cr040090gf00038.gif>
2. Srinoi P., Chen Y.T., Vittur V. et al. // Appl. Sci. 2018. V. 8. № 7. P. 1106.  
<https://doi.org/10.3390/AP8071106>
3. Zaleska-Medynska A., Marchelek M., Diak M. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 229. P. 80.  
<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2015.12.008>
4. Velpula S., Beedu S.R., Rupula K. // Int. J. Biol. Macromol. 2021. V. 190. P. 159.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.211>
5. Trinh D.C., Dang T.M.D., Huynh K.K. et al. // Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 6. № 2. P. 025018.  
<https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025018>
6. Galogahi F.M., Zhu Y., An H. et al. // J. Sci. Adv. Mater. Devices. 2020. V. 5. № 4. P. 417.  
<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.09.001>
7. Asgari G., Ramavandi B., Farjadfard S. // Sci. World J. 2013. V. 2013.  
<https://doi.org/10.1155/2013/476271>
8. Keshipour S., Mirmasoudi S.S. // Adv. Environ. Technol. 2017. V. 3. № 1. P. 59.  
<https://doi.org/10.22104/AET.2017.501>
9. Li L., Niu R., Zhang Y. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 22. P. 12428.  
<https://doi.org/10.1039/C8RA01343H>
10. Pajor-Świerzy A., Szczepanowicz K., Kamysny A. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2022. V. 299. P. 102578.  
<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2021.102578>
11. Zhang W., Zhou Y., Ding Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 586. P. 152691.  
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.152691>
12. Yang G., Zou Q., Wang P. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 874. P. 159900.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159900>
13. Sakthisabarimoorthi A., Jose M., Martin Britto Dhas S.A. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. V. 28. № 6. P. 4545.  
<https://doi.org/10.1007/S10854-016-6090-0/figures/7>
14. El-Toni A.M., Habila M.A., Labis J.P. et al. // Nanoscale. 2016. V. 8. № 5. P. 2510.  
<https://doi.org/10.1039/C5NR07004J>
15. Sarkar J., Bhattacharyya M., Kumar R. et al. // Adv. Sci. Lett. 2016. V. 22. № 1. P. 193.  
<https://doi.org/10.1166/ASL.2016.6804>
16. Shang S., Kunwar A., Wang Y. et al. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 2018. V. 124. № 7. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/S00339-018-1887-8/figures/8>
17. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижаев А.М. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1426.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20100037>
18. Huang Y., Wu F., Zhou Z. et al. // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 17. P. 175601.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/AB68B9>
19. Ojha A.K., Forster S., Kumar S. et al. // J. Nanobiotechnology. 2013. V. 11. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1186/1477-3155-11-42/TABLES/1>
20. Liu A., Shi Z., Reddy R.G. // Ionics (Kiel). 2020. V. 26. № 6. P. 3161.  
<https://doi.org/10.1007/S11581-019-03418-2/FIGURES/15>
21. Han W.S. // Electron. Mater. Lett. 2015. V. 11. № 4. P. 702.  
<https://doi.org/10.1007/S13391-015-5043-8>
22. Rahman L.U., Shah A., Lunsford S.K. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 55. P. 44427.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA03633J>
23. Chitturi K.L., Garimella S., Marapaka A.K. et al. // J. Bionanoscience. 2018. V. 12. № 2. P. 284.  
<https://doi.org/10.1166/JBNS.2018.1520>
24. Magdassi S., Grouchko M., Kamysny A. // Mater. 2010. V. 3. № 9. P. 4626.  
<https://doi.org/10.3390/MA3094626>
25. Alekseeva O.V., Chylovskaya S.A., Bagrovskaya N.A. et al. // J. Balkan Tribological Association. 2011. V. 17. № 1. P. 79.
26. Vokhidova N.R., Rashidova S.S. // Polym. Bull. 2021. V. 79. № 6. P. 3419.  
<https://doi.org/10.1007/S00289-021-03669-Y>
27. Гилевская К.С., Машкин М.Е., Красковский А.Н. et al. // Журн. неорган. химии 2021. Т. 66. № 8. С. 1017.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21080067>
28. Han Wen-Song // Electron. Mater. Lett. 2015. V. 11. P. 702.  
<https://doi.org/10.1007/s13391-015-5043-8>
29. Latha K.Ch., Garimella S., Marapaka A.K. et al. // J. Bionanosc. 2018. V. 12. P. 1.  
<https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1520>
30. Magdassi Sh., Grouchko M., Kamysny A. et al. // Materials. 2010. P. 4626.  
<https://doi.org/10.3390/ma3094626>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.81

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГРАФИТОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ  
МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
ГРАФИТИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ© 2022 г. А. Н. Прусов<sup>а</sup>, \*, С. М. Прусова<sup>а</sup>, М. В. Радугин<sup>а</sup>, А. В. Базанов<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: anp@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 15.06.2022 г.

Методом одностадийного пиролиза в среде азота синтезированы магнитные композиты из микрокристаллической целлюлозы костры льна, модифицированной лимонной кислотой и гомогенно пропитанной  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Механизм каталитической графитизации изучен методом термогравиметрического анализа. С помощью адсорбции–десорбции азота, рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии выполнен анализ морфологической структуры, распределения пор по размерам и химии поверхности углеродных композитов. Определена адсорбционная емкость полученных материалов по отношению к анионному красителю метиловому оранжевому и катионному – метиленовому синему.

*Ключевые слова:* пиролиз, очистка сточных вод, красители

DOI: 10.31857/S0044457X22700118

## ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий одним из направлений инновационных технологий является переработка целлюлозосодержащей растительной биомассы в активированные [1–3] и наноструктурированные графитовые [6–8] углеродные материалы. Наноструктурированные углеродные материалы используют для очистки сточных вод [1–3], в качестве аккумуляторных электродов, катализаторов [5–7], адсорбентов [8, 9].

Применение целлюлозы в качестве матриц позволяет использовать эффекты самосборки и самоорганизации для синтеза металл- и оксидсодержащих углеродных материалов [10–12]. Карбоксильные и гидроксильные группы целлюлозной матрицы фиксируют и стабилизируют ионы металлов на целлюлозных волокнах за счет ион-дипольных взаимодействий, препятствуя образованию агрегатов [8, 9]. Увеличение количества карбоксильных групп в результате взаимодействия ангидридов органических кислот с гидроксильными группами глюкопиранозного кольца целлюлозы способствует равномерному распределению ионов металлов в целлюлозной матрице [12, 13].

Наиболее распространенным методом получения наноструктурированных графитовых углеродных материалов из целлюлозной биомассы является каталитическая графитизация, которая

осуществляется с использованием вспомогательных веществ – солей Fe, Co, Ni, Mn и др. [5, 14–16].

Цель исследования – синтез наноструктурированных графитовых углеродных материалов из микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), модифицированной лимонной кислотой (МКЦЛ), исследование их свойств, а также изучение процесса каталитической графитизации с использованием  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и оценка адсорбционной способности полученных углеродов относительно красителей метиленового синего (МС) и метилового оранжевого (МО).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат железа ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) аналитической чистоты (Sigma-Aldrich), моногидрат лимонной кислоты аналитической чистоты, МС ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и МО ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$ ) (Sigma-Aldrich).

**Получение металл-углеродных композитов.** Сухую льняную костру измельчали на двухшнековом экстрадере и отбирали фракцию с размером частиц ~0.6 мм. Отобранную фракцию гидролизировали 10%-ным водным раствором азотной кислоты в течение 4 ч при 98°C, промывали и отбеливали щелочным раствором, содержащим  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Модификацию МКЦ раствором лимонной

кислоты проводили согласно работам [12, 17]. МКЦ (50 г) смешивали с раствором лимонной кислоты (200 г/л) в соотношении 1 : 3, перемешивали в течение 30 мин при 20°C. После перемешивания сушили при 50°C в сушильном шкафу с принудительной подачей воздуха. Через 24 ч реакцию между кислотой и МКЦ продолжали путем повышения температуры печи до 120°C на 12 ч. После охлаждения продукт реакции заливали 0,6 л дистиллированной воды и перемешивали. Избыток воды, содержащей непрореагировавшую лимонную кислоту, удаляли фильтрацией. Затем МКЦЛ промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и центрифугировали при 3000 об/мин. Обезвоженную МКЦЛ сушили на воздухе. Образование сложноэфирной связи в целлюлозе происходит за счет взаимодействия ангидридов органических кислот (образуются при повышенной температуре) с гидроксильными группами глюкопиранозного кольца целлюлозы [12].

МКЦЛ пропитывали катализатором: 50,0 г МКЦЛ смешивали с 100 мл 0,6 М раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и выдерживали в течение 12 ч. Полученные образцы ( $\text{Fe@МКЦЛ}$ ) сушили при температуре 105°C до постоянной массы.

Для проведения каталитической графитизации образцы  $\text{Fe@МКЦЛ}$  подвергали пиролизу в горизонтальном реакторе непрерывного действия в среде чистого азота согласно [10]. После охлаждения до комнатной температуры образцы подвергали воздействию окружающей атмосферы. В результате пиролиза получены графитовые углеродные композиты  $\text{Fe@C-600}$ ,  $\text{Fe@C-700}$ ,  $\text{Fe@C-800}$ ,  $\text{Fe@C-900}$  и  $\text{Fe@C-1000}$ .

**Методы анализа.** Адсорбционные свойства графитовых углеродных материалов изучали с использованием красителей МС и МО. Равновесное количество МС и МО (мг/г), поглощенное композитом, определяли с использованием спектрофотометра Spесord при максимальной длине волны  $\lambda = 668$  и  $464$  нм соответственно. Методика проведения экспериментов по адсорбции МО аналогична таковой для МС и представлена в статье [18].

Данные рентгеновской дифракции получали на дифрактометре Bruker D8 Advance согласно [10].

Размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера:

$$L = 0.94\lambda/\beta\cos\theta,$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения  $\text{CuK}\alpha$ , нм;  $\beta$  – полная ширина дифракционного пика, измеренная на его полувысоте, рад;  $\theta$  – угловое положение рефлекса, град.

Уравнение Брэгга использовали для расчета межплоскостного расстояния  $d_{(002)}$ :

$$d_{002} = \lambda/2\sin\theta,$$

где  $d_{002}$  – межплоскостное расстояние,  $\lambda$  – длина волн излучения  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\theta$  – угол Брэгга.

Степень графитизации является структурным параметром и используется для количественной характеристики степени сходства между углеродным материалом и идеальным монокристаллом графита. Для расчета степени графитизации использовали уравнение [15]:

$$Gp = [(0.3440 - d_{002})/(0.3440 - 0.3354)] \times 100,$$

где  $Gp$  – степень графитизации в процентах, 0,3440 и 0,3354 – расстояние между слоями для максимальной турбостратной укладки и укладки графита соответственно.

Количество наложенных друг на друга плоскостей углеродного слоя ( $n$ ) рассчитывали по формуле [15]:  $n = L/d_{002}$ .

Площадь поверхности по ВЭТ измеряли с помощью прибора для определения площади поверхности (NOVAtouch NT LX) методом физической сорбции  $\text{N}_2$  при 77 К. Распределение пор по размерам углеродных композитов оценивали с помощью метода функционала плотности (DFT) [19].

Термогравиметрический анализ (ТГ/ДТГ) проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris фирмы Netzsch (Германия).

Морфологию поверхности композитов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 и Vega3 Tescan.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Рентгеноструктурный анализ

Единственная кристаллическая фаза, образовавшаяся в углеродном композите при температуре около 500°C – это магнетит, оксид железа(II, III) (рис. 1). Полученный углеродный композит обладает магнитными свойствами.

Образование магнетита в инертной среде при температуре пиролиза 600°C (рис. 2) происходит вследствие карботермического восстановления гематита [20]. Кроме того, при этих условиях происходит восстановление магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до наночастиц  $\text{Fe}^0$ , а также становятся заметными дифракционные пики, характерные для графита ( $2\theta = 26.25^\circ$ ) и метастабильного карбида железа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

Наличие более интенсивного пика при  $2\theta = 44.52^\circ$  в углеродном материале предполагает, что в этой системе присутствует смесь Fe и  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Наночастицы  $\text{Fe}^0$  растворяют аморфный углерод, полученный пиролизом целлюлозы, и перекристаллизовывают его в виде хорошо упорядочен-

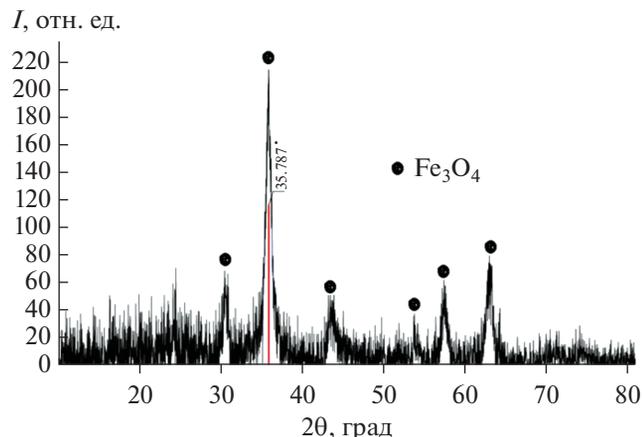


Рис. 1. Рентгенограммы образцов Fe@МКЦЛ после пиролиза при 500°C.

ных графитовых наноструктур. Факт того, что металлические частицы катализируют превращение неорганизованного углерода в графитовый углерод в соответствии с механизмом растворения-осаждения, подтверждают работы многих авторов [15, 21, 22]. Размер кристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температуре 600, 700, 800, 900 и 1000°C равен 19.1, 48.0, 36.4, 44.6 и 42.1 нм соответственно. Межплоскостное расстояние кристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $L = 9.3$  нм.

Следует отметить, что  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  является доминирующей разновидностью кристаллического железа независимо от температуры пиролиза, что обеспечивает магнитные свойства всех углеродных композитов. Размер кристаллитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температуре 600, 700, 800, 900 и 1000°C равен 2.93, 48.0, 56.0, 42.3 и 48.1 нм соответственно. Сосуществование  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}^0$  объясняется большим (объемным) размером частиц, содержащих железо, что замедляет восстановление, а также воздействием окружающей атмосферы [7]. Кроме того, отсутствие  $\text{FeO}$  указывает на наличие окис-

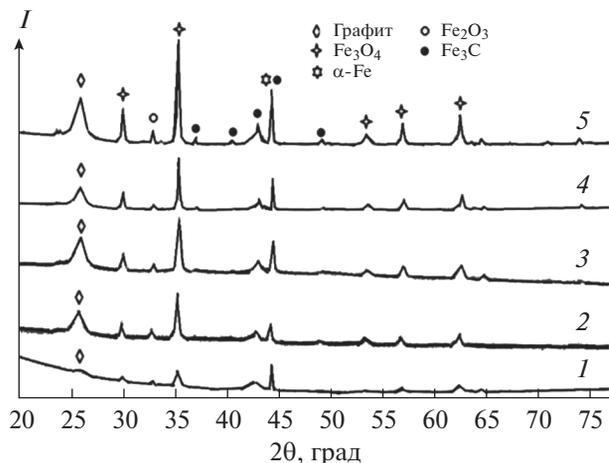


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Fe@МКЦЛ после пиролиза при 600 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4) и 1000°C (5).

лительно-восстановительного диспропорционирования вюстита [23].

При повышении температуры от 600 до 1000°C пик при  $2\theta = 26.3^\circ$  становится более интенсивным, что означает увеличение отношения графитовый углерод/аморфный углерод. Структурные характеристики  $d_{002}$ ,  $Gp$  не изменяются по мере повышения температуры. При этом размер кристаллита графита увеличивается от 2.94 до 13.74 нм, а количество наложенных друг на друга плоскостей углеродного слоя – с 8.68 до 40.58 (табл. 1).

Степень графитизации образованной графитовой структуры, равная 62.8%, близка к степени графитизации коммерческого графита (58.14%) [24]. Следует отметить, что при графитизации МКЦЛ снижается температура начала графитизации с 700–800°C [9, 10, 28] до 600°C.

#### Термогравиметрический анализ

Кривые ТГ и ДТГ образцов МКЦЛ (рис. 3) имеют типичный вид термического разложения

Таблица 1. Результаты расчетов

Образец	$2\theta$ , град	$d_{002}$ (межплоскостное расстояние, нм)	$L$ (размер кристаллитов, нм)	$Gp$ (уровень графитизации, %)	$n = L/d_{002}$ (количество наложенных друг на друга плоскостей углеродного слоя)
Fe@C-600	26.3	0.3386	2.94	62.8	8.68
Fe@C-700	26.3	0.3386	11.07	62.8	32.69
Fe@C-800	26.3	0.3386	10.94	62.8	32.31
Fe@C-900	26.3	0.3386	12.72	62.8	37.57
Fe@C-1000	26.3	0.3386	13.74	62.8	40.58

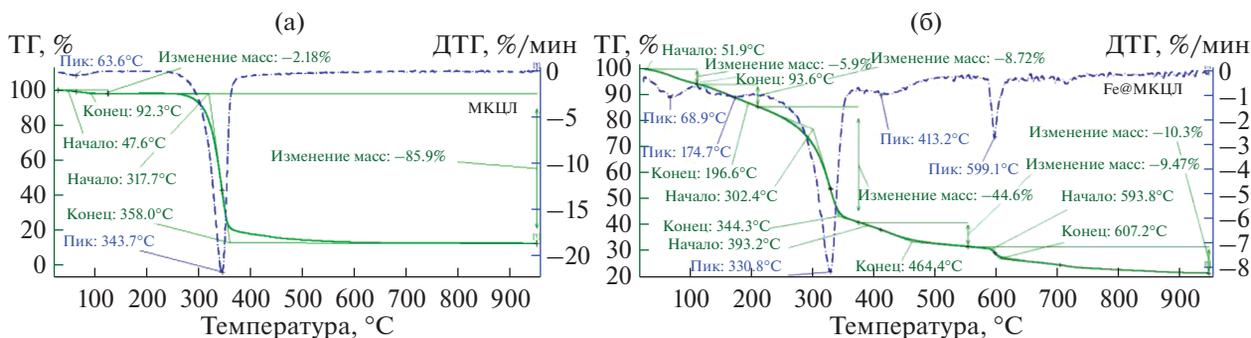
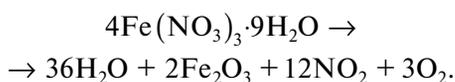


Рис. 3. ТГ/ДТГ МКЦЛ (а) и Fe@МКЦЛ (б).

лигноцеллюлозной биомассы в инертной среде [18, 25].

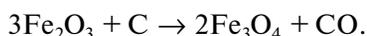
Термическое разложение МКЦЛ характеризуется наличием трех стадий, а Fe@МКЦЛ – пяти стадий. Первая стадия всех образцов характеризуется потерей массы из-за испарения воды, оставшейся в предварительно высушенных образцах. Вторая стадия потери массы МКЦЛ в интервале температур 220–350°C обусловлена деградацией гемицеллюлозы и целлюлозы. Температура начала и конца термического разложения МКЦЛ равна 317.1 и 358.0°C соответственно. Третий этап деградации МКЦЛ при температурах выше 350–400°C обусловлен непрерывным разложением лигнина и других компонентов с высокой молекулярной массой [1, 25].

Термогравиметрический анализ образца Fe@МКЦЛ показывает начальную потерю массы 5.9%, обусловленную удалением воды (пик: 68.9°C, ДТГ), оставшейся в предварительно высушенном образце. Второй этап потери массы протекает в интервале температур 138.6–196°C (пик: 174.7°C, ДТГ). В этом интервале температур происходит разложение  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  по уравнению:



Согласно литературным данным, термическое разложение чистого  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с образованием гематита происходит при температуре ~200°C [20, 26]. Третий этап потери массы (44.6%) (302.4–344.3°C, пик: 330.8°C, ДТГ) обусловлен деградацией гемицеллюлозы и целлюлозы (рис. 2).

Четвертый этап потери массы происходит в интервале температур 393.2–464.4°C (пик: 413.2°C, ДТГ). Потеря массы образца Fe@МКЦЛ (9.47%) обусловлена восстановлением аморфным углеродом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до магнетита:



Наличие ярко выраженной ступеньки в интервале 593.8–607.2°C (пик: 599.1°C, ДТГ) на графике ТГ свидетельствует о высокой скорости протекания карботермического восстановления. В этом интервале температур протекают процессы восстановления оксидов железа углеродом до наночастиц  $\text{Fe}^0$ , образующих метастабильные карбиды металла ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Последняя стадия потери массы (10.3%) при температуре выше 600°C обусловлена процессами дальнейшей карбонизации и графитизации.

#### Морфология поверхности композитов

Образец Fe@C-600 имеет относительно гладкую поверхность, покрытую равномерным слоем частиц, имеющих в основном размер ~10 нм (рис. 4). При этом на поверхности углеродного материала имеются и более крупные частицы (~100 нм). Fe@C-700 еще сохраняет относительно гладкую поверхность, покрытую равномерным слоем железосодержащих частиц размером 15–100 нм. Напротив, Fe@C-800 имеет морщинистую поверхность. Дальнейшее увеличение температуры пиролиза способствует образованию более крупных агломератов на всей поверхности Fe@C-900 и Fe@C-1000. На поверхности этих нанокompозитов равномерный слой железосодержащих частиц имеет размеры 20–300 нм.

Наличие элементов железа и кислорода в углеродной матрице подтверждается методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на примере Fe@C-900 (рис. 4е).

#### Адсорбционные характеристики

Изотермы адсорбции-десорбции азота всех образцов нанокompозитов (рис. 5) можно отнести к адсорбции IV типа, обусловленной капиллярной конденсацией азота, имеющей место в мезопорах (2–50 нм) [27]. Присутствие плато при высоких значениях  $P/P_0$  позволяет квалифицировать изотерму для Fe@C-600, Fe@C-700 и Fe@C-800 как

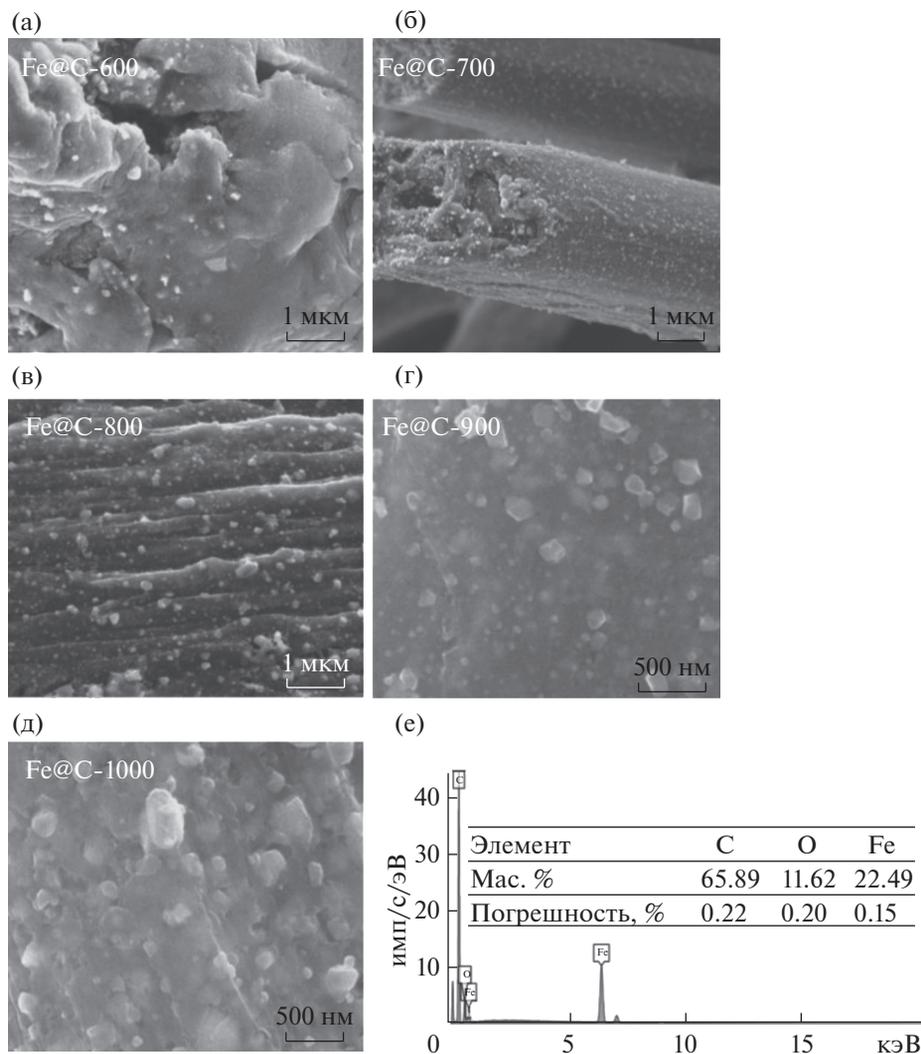


Рис. 4. SEM Fe@C-600 (а), Fe@C-700 (б), Fe@C-800 (в), Fe@C-900 (г), Fe@C-1000 (д) и энергодисперсионный спектр Fe@C-900 (е).

близкую к стандартной изотерме типа IV с гистерезисом H2. Наличие петли гистерезиса H2 свидетельствует о том, что поры имеют узкую форму горловины. Присутствие таких пор в углеродном материале приводит к задержке десорбции азота. Изотерма адсорбции азота для образцов Fe@C-900 и Fe@C-1000 относится к типу IV с петлей гистерезиса, показывающей характеристики как H2, так и H3. Гистерезис типа H3 связан, по-видимому, с пластинчатыми агрегатами и щелевидными порами [4].

Площадь поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) при температуре пиролиза 600°C равна 300.9 м<sup>2</sup>/г (табл. 2). При 700–800°C площадь поверхности Fe@C-700 и Fe@C-800 уменьшается до 222.7 и 227.3 м<sup>2</sup>/г соответственно, что, очевидно, связано с ростом количества наложенных друг на друга плоскостей графитового слоя и уменьшением количества

аморфного углерода (табл. 1). При этом наблюдается увеличение удельной площади мезопор ( $S_{\text{мезо}}$ ) до 150.2 и 192.7 м<sup>2</sup>/г соответственно.

На кривых распределения пор по размерам (рис. 6) образец Fe@C-600 имеет микропоры (~1.8 нм) и мезопоры (3–5 нм). Кривые распределения пор по размерам Fe@C-700 и Fe@C-800 практически идентичны. Оба образца имеют три группы пор: 1 – около 1.8 нм; 2 – 2.8–3.5 нм; 3 – 3.5–4.7 нм. Данный эффект обусловлен графитизацией в результате которой микропоры расширяются и превращаются в мезопоры [7]. При этом не исключено влияние закупорки микропор железосодержащими частицами из-за образования агломератов.

Увеличение температуры пиролиза до 900 и 1000°C вызывает дальнейшее уменьшение удельной площади поверхности до 126.3 и 89.1 м<sup>2</sup>/г соответственно. Кривые распределения пор по раз-

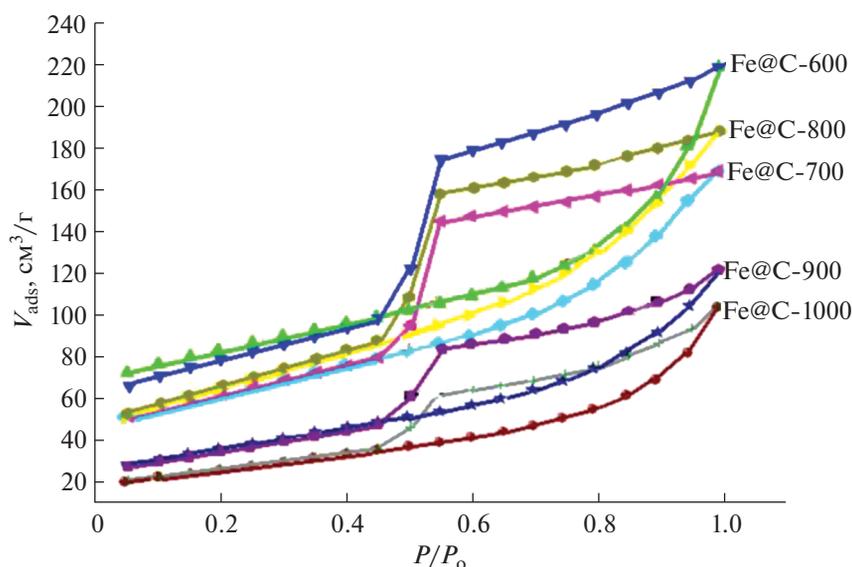


Рис. 5. Изотермы адсорбции–десорбции азота.

мерам в этих образцах характеризуются наличием трех групп пор: 1 – около 1.6 нм; 2 – 2.7–3.5 нм; 3 – 3.5–4.8 нм (рис. 6).

Относительно небольшая удельная площадь внешней поверхности Fe@C-900 и Fe@C-1000 обусловлена, вероятно, покрытием поверхности композита равномерным слоем железосодержащих частиц, что подтверждают СЭМ-фотографии (рис. 4), а также ростом количества наложенных друг на друга плоскостей графитового слоя.

Полученные ферромагнитные пористые углеродные материалы исследованы на возможность их использования в качестве адсорбентов катионного МС и анионного МО. Соотношение  $H^+/OH^-$  в водном растворе влияет на структуру молекул красителя МО. Молекулы МО существуют в своей отрицательно заряженной форме при растворении в воде при pH 7, а в кислой среде  $H^+$  присоединяется к атому азота азогруппы МО и молекула становится заряженной как положительно, так и отрицательно [28]. В связи с этим

адсорбционная емкость полученных материалов по отношению к МО и МС определена при pH 7.

Поскольку поверхность углеродных композитов характеризуется наличием небольшого количества гидроксильных и карбонильных групп, на адсорбционную способность красителей может оказывать электростатическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом [29, 30].

С другой стороны, МС и МО представляют собой плоские молекулы, которые могут легко адсорбироваться на углеродных композитах за счет взаимодействия между делокализованными  $\pi$ -электронами на поверхности нанокompозита и свободными электронами в ароматических кольцах молекул красителей [31].

Однако при адсорбции красителей помимо электростатического и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий имеются адсорбционные силы взаимодействия, которые зависят от пористой структуры углеродных композитов [30, 31].

Кроме того, при температурах пиролиза выше 700°C увеличивается отношение графитовый уг-

Таблица 2. Характеристики углеродных композитов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$	$S_{\text{микро}}$	$S_{\text{мезо}}$	$V_{\text{общ}}$	$V_{\text{микро}}$	$V_{\text{мезо}}$	Средний размер пор, нм	$q_a(\text{МС})$	$q_a(\text{МО})$	$S(\text{МС})$	$S(\text{МО})$
	м <sup>2</sup> /г							см <sup>3</sup> /г			мг/г
Fe@C-600	300.9	162.7	138.2	0.34	0.070	0.27	4.51	87.3	19.7	323.8	33.9
Fe@C-700	222.7	72.55	150.2	0.262	0.032	0.23	4.71	113.3	26.4	420.3	46.5
Fe@C-800	227.3	34.6	192.7	0.292	0.017	0.275	5.13	118.3	24.9	438.8	42.8
Fe@C-900	126.3	13.7	112.6	0.188	0.008	0.18	5.96	82.3	18.8	305.3	33.1
Fe@C-1000	89.1	4.3	84.8	0.161	0.008	0.158	7.21	63.6	14.6	235.9	25.7

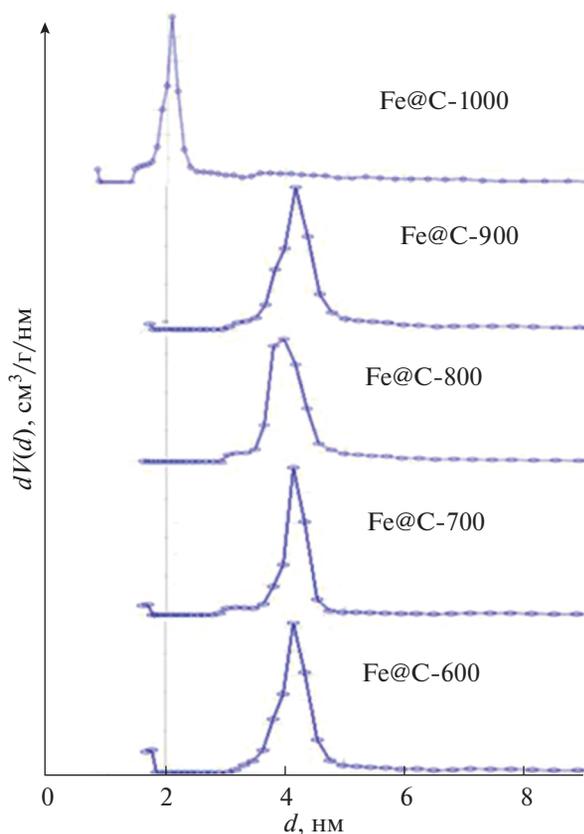


Рис. 6. Кривые дифференциального распределения пор образца углеродных композитов (метод DFT).

лерод/аморфный углерод, что способствует возрастанию  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия графитовой структуры с ароматическими кольцами красителей. С другой стороны, происходит уменьшение площади поверхности и объема пор, доступных молекулам красителей.

Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что механизм поглощения МС и МО включает электростатические, неэлектростатические и адсорбционные взаимодействия. При этом отсутствуют закономерности зависимости адсорбционной емкости красителей от одного типа взаимодействий. По-видимому, соотношение вкладов разных взаимодействий, влияющих на равновесную адсорбционную емкость композитов по отношению к МС и МО, меняется с повышением температуры пиролиза. Путем оценки площади поверхности по величине адсорбции МС и МО в предположении, что молекулы красителя адсорбируются на поверхности углеродного материала в мономерной форме, можно определить степень покрытия поверхности [32].

Для этого величины поверхности полученных композитов были рассчитаны по адсорбции красителей МС и МО по уравнениям:

$$S_{\text{уд}} = 1186.5 \times 10^3 \times q_{\text{МС}} / 319.85$$

$$\text{и } S_{\text{уд}} = 563.2 \times 10^3 \times q_{\text{МО}} / 327.34,$$

где  $1186.5 \times 10^3$  и  $563.2 \times 10^3$  м<sup>2</sup>/моль – площадь, занимаемая 1 молем МС и МО соответственно; 319.85 и 327.34 – молекулярная масса МС и МО соответственно, г/моль;  $q_{\text{МС}}$  и  $q_{\text{МО}}$  – величина адсорбции МС и МО соответственно, г/г.

При площади поверхности 1 моля молекул МО  $563.2 \times 10^3$  м<sup>2</sup> степень покрытия углеродных композитов не превышает 29%. Такое покрытие, вероятно, можно считать монослойным. Напротив, при площади поверхности 1 моля молекул МО  $1186.5$  м<sup>2</sup> только образцы Fe@C-500 и Fe@C-600, возможно, характеризуются монослойным покрытием. Площадь поверхности, рассчитанная для Fe@C-700, Fe@C-800, Fe@C-900 и Fe@C-1000 по адсорбции МС, значительно превышает доступную площадь, рассчитанную по сорбции азота, что указывает на многослойную адсорбцию на поверхности адсорбента. Многослойная адсорбция красителей на магнитных углеродных композитах установлена в работе [33].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые с помощью простого одностадийного метода синтезированы графитные магнитные материалы с использованием в качестве прекурсора целлюлозы костры льна, модифицированной лимонной кислотой, что позволило снизить температуру начала процесса графитизации до 600°C. Сделано заключение, что механизм поглощения МС и МО включает электростатические, неэлектростатические и адсорбционные взаимодействия. Простая процедура синтеза, возможность удаления в магнитном поле магнитных углеродных частиц и высокая адсорбционная способность делают магнитные материалы Fe@C-700 и Fe@C-800 привлекательными кандидатами для борьбы с загрязнением окружающей среды красителями МС и МО. Равновесные адсорбционные емкости Fe@C-700, Fe@C-800 для МС и МО при pH 7 составляют 113.3, 26.4 и 118.3, 24.9 мг/г соответственно.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Верхневолжскому региональному центру физико-химических исследований (Иваново, Россия) и Центру коллективного использования научного оборудования Ивановского государственного химико-технологического университета (Россия) за измерения, проведенные с использованием оборудования центров.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khiari B., Ferjani A.I., Azzaz A.A. et al.* // *Biomass. Conv. Bioref.* 2021. V. 11. P. 325.  
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00641-0>
2. *Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V. et al.* // *Fuller. Nanotub. Car. N.* 2021. V. 29. № 9. P. 685.  
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1881063>
3. *Wang C., Yang Q., Ren N. et al.* // *Chem. Eng. Commun.* 2020.  
<https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1826940>
4. *Thompson E., Danks A.E., Bourgeois L. et al.* // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 551.  
<https://doi.org/10.1039/c4gc01673d>
5. *Wu F., Huang R., Mu D. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 187. P. 508.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.108>
6. *Hoekstra J., Beale A.M., Soulimani F. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. № 19. P. 10653.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00477>
7. *Hoekstra J., Beale M., Soulimani F. et al.* // *Carbon.* 2016. V. 119. P. 248.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.065>
8. *Xu Z., Zhou Y., Sun Z. et al.* // *Chemosphere.* 2020. V. 241. P. 125120.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125120>
9. *Xu Y., Luo G., He S. et al.* // *Fuel.* 2019. V. 239. P. 982.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.102>
10. *Prusov A.N., Prusova S.M., Bazanov A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 431. [*Прусов А.Н., Прусова С.М., Базанов А.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. С. 431.]  
<https://doi.org/10.1134/S003602361904017X>
11. *Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G. et al.* // *Fibre Chem.* 2018. V. 50. P. 154. [*Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г. и др.* // *Хим. волокна.* 2018. Т. 15. С. 154.]  
<https://doi.org/10.1007/s10692-018-9952-9>
12. *McSweeney J.D., Rowell R.M., Min S.-H.* // *J. Nat. Fibers.* 2006. V. 3. P. 43.  
[https://doi.org/10.1300/J395v03n01\\_05](https://doi.org/10.1300/J395v03n01_05)
13. *Li X., Tang Y., Xuan Z. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2007. V. 55 P. 69.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.10.025>
14. *Ma B., Huang Y., Zhu C. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 687. P. 741.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.187>
15. *Destyorini F., Irmawati Y., Hardiansyah A. et al.* // *Eng. Sci. Technol. Int. J.* 2021. V. 24. P. 514.  
<https://doi.org/10.1016/j.jestch.2020.06.011>
16. *Hoekstra J., Versluijs-Helder M., Vlietstra E.J. et al.* // *ChemSusChem.* 2015. V. 8. P. 985.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201403364>
17. *Vaughana T., Seoa C.W., Marshall W.E.* // *Bioresour. Technol.* 2001. P. 78. P. 133.  
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00007-4)
18. *Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V. et al.* // *Fuller. Nanotub. Car. N.* 2021. V. 29. P. 232.  
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1832994>
19. *Shi Q., Zhang J., Zhang C. et al.* // *J. Environ. Sci.* 2010. V. 22. P. 91.  
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60079-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60079-6)
20. *Gallego J., Tapia J., Vargas M. et al.* // *Carbon.* 2017. V. 111. P. 393.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.014>
21. *Barnakov C.N., Khokhlova G.P., Popova A.N. et al.* // *Euras. Chem. J.* 2015. V. 17. P. 87.  
<https://doi.org/10.18321/ectj198>
22. *Krivoruchko O.P., Zaikovskii V.I.* // *Mendeleev Commun.* 1998. V. 8. № 3. P. 97.  
<https://doi.org/10.1070/MC1998v008n03ABEH000944>
23. *Jozwiak W.K., Kaczmarek E., Maniecki T.P. et al.* // *Appl. Catal. A: General.* 2007. V. 326. P. 17.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.021>
24. *Li H., Zhang H., Li K. et al.* // *Fuel.* 2020. V. 279.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118531>
25. *Sgriccia N., Hawley M.C., Misra M.* // *Compos. Part A.* 2008. V. 39. P. 1632.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.07.007>
26. *Melnikov P., Nascimento V.A., Arkhangelsky I.V. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 115. P. 145.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3339-1>
27. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. № 9-10. P. 1051.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
28. *Akama Y., Tong A., Ito M. et al.* // *Talanta.* 1999. V. 48. P. 1133.  
[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00331-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00331-2)
29. *Udayakumar M., Mrabate B.E., Koós T. et al.* // *Arabian J. Chem.* 2021. V. 14. P. 103214.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2021.103214>
30. *Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V. et al.* // *Fuller. Nanotub. Car. N.* 2021. V. 30. P. 89.  
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1989413>
31. *Istratie R., Stoia M., Păcurariu C. et al.* // *Arabian J. Chem.* 2019. V. 12. P. 3704.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjch.2015.12.012>
32. *Pittman C.U., He G.R., Wu B. et al.* // *Carbon.* 1997. V. 35 № 3. P. 317.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)89608-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)89608-X)
33. *Hermosa G.C., Liao C.-S., Wang S.-F. et al.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2021. V. 21. P. 5756.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2021.19494>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544-971

ИСПАРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ  
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ© 2022 г. В. Л. Столярова<sup>а, \*</sup>, С. И. Лопатин<sup>а, б</sup>, А. А. Селютин<sup>а</sup>,  
В. А. Ворожцов<sup>а, б</sup>, С. М. Шугуров<sup>а</sup><sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская набережная, 7–9,  
Санкт-Петербург, 199034 Россия<sup>б</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, набережная Адмирала Макарова, 2,  
Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Поступила в редакцию 07.07.2022 г.

После доработки 28.07.2022 г.

Принята к публикации 29.07.2022 г.

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы испарения и термодинамические свойства керамики на основе системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащей 33.3, 20 и 10 мол. % оксида стронция. При температурах 2450 и 2550 К определены состав и парциальные давления молекулярных форм пара над исследуемой системой, а также значения активностей компонентов, энергий Гиббса образования из оксидов и избыточных энергий Гиббса. Установлено, что в рассматриваемой системе наблюдаются значительные отрицательные отклонения от идеальности в изученном температурном интервале.

*Ключевые слова:* испарение, термодинамические свойства, высокотемпературная масс-спектрометрия, система оксид стронция–оксид алюминия

DOI: 10.31857/S0044457X22601110

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на основе системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> продолжается поиск новых многокомпонентных стеклокерамических материалов для электроники [1], радиопрозрачной керамики для авиатехники [2–4], высокотемпературных композитных материалов [1, 5], химически стойких барьерных покрытий (Environmental Barrier Coating – EBC) [6], ситаллов [7], а также нового класса функциональных материалов для устройства локализации расплава активной зоны ядерного реактора [8]. Однако технология получения стронциевой керамики требует высоких температур спекания до 1773 К [4] и, как следствие, дополнительной информации о процессах испарения. Отсутствие экспериментальных данных о процессах испарения и термодинамических свойствах системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не позволяет однозначно выбрать оптимальные условия синтеза и эксплуатации материалов на ее основе, а также модельные подходы для описания фазовых равновесий в рассматриваемой системе [9]. Таким образом, как однозначно следует из вышеизложенного, восполнение пробела в изучении термодинамических свойств и процессов испарения в системе SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высоких температурах чрезвычай-

но актуально для дальнейшего моделирования и предсказания высокотемпературного поведения многокомпонентных систем на ее основе для различных высокотемпературных приложений в современном материаловедении.

Ранее методом высокотемпературной масс-спектрометрии были определены величины стандартных энтальпий образования соединений, образующихся в системе SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10]. Отмечено [10], что найденные значения термодинамических свойств соединений в исследуемой системе находились в соответствии с результатами, полученными с привлечением других экспериментальных подходов [11–16].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащие 10, 20 и 33 мол. % оксида стронция, получали методом твердофазного синтеза. Стехиометрическую смесь оксида алюминия со структурой  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и карбоната стронция перетирали в агатовой ступке в течение 1 ч. Карбонат стронция и оксид алюминия предварительно прокаливали в течение 5 ч при 1073 и 573 К соответственно. Полученную шихту прессовали в таблетки в ручной пресс-

**Таблица 1.** Количественный фазовый состав синтезированных образцов системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным рентгенофазового анализа (мол. %)

SrO, мол. %	Фаза		
	SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
10	78	22	–
20	72	–	28
33	78	–	22

форме из органического стекла. Таблетки в открытом корундовом тигле помещали в высокотемпературную печь. Температурный режим прокаливания был следующим: подъем температуры до 1723 К за 5 ч с дальнейшей выдержкой при 1723 К в течение 10 ч. Далее образцы остужали в печи до комнатной температуры в течение 10 ч. После прокаливания производили перешихтовку. Затем спеченные таблетки вновь перетирали в порошок в агатовой ступке в течение 20 мин. Шихтование и прокаливание образцов проводили 5 раз. Суммарное прокаливание осуществляли в течение 50 ч при температуре 1723 К. Заключительное прокаливание проводили при 1823 К, причем образцы в платиновых закрытых тиглях помещали в предварительно разогретую печь и выдерживали при постоянной температуре в течение 2 ч с последующим охлаждением образцов в режиме закалки на воздухе при комнатной температуре.

Полученные образцы идентифицировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D2 Phase<sup>+</sup> с медным катодом (CuK<sub>α1,2</sub>-излучение, напряжение 30 кВ). Ширина шага сканирования составляла 0.0202°. Расчет количественного состава проводили с использованием базы ICDD PDF-2/Release 2011 в программе Toras.

Синтезированные образцы идентифицировали также методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре серии EDX 800 HS (Shimadzu). Анализ проводили в вакууме в диапазоне характеристических линий излучений элементов от углерода до урана.

ТГА/ДСК-анализ полученных образцов был выполнен на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter в интервале температур 293–1828 К в атмосфере воздуха.

Процессы испарения и термодинамические свойства образцов системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучали методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре MC-1301. Испарение образцов, содержащих 10, 20 и 33 мол. % SrO, проводили из сдвоенной одностепенной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама.

Камеру с образцами нагревали электронной бомбардировкой. В один из отсеков эффузионной камеры загружали изучаемый образец, а во второй – образец сравнения, которым служил карбонат стронция. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ±10 К в интервале температур 1400–2500 К. Ионизацию молекул, эффундирующих из эффузионной камеры Кнудсена, проводили методом электронной ионизации. Энергия ионизирующих электронов составляла 30 эВ. Парциальное давление молекулярных форм пара над системой определяли методом сравнения ионных токов, как и в работе [10]. В качестве стандарта парциального давления было выбрано серебро, рекомендованное для этих целей ИЮПАК [17]. Используемая аппаратура в целом предварительно была откалибрована по давлению пара CaF<sub>2</sub> [18].

Отличительной особенностью настоящей работы явились впервые изученные процессы испарения образцов исследуемой системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от времени в диапазоне температур 2450–2550 К, а также определение зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара над рассматриваемой системой от температуры. Это позволило реализовать возможность метода полного изотермического испарения для определения значений термодинамических свойств системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и впервые получить значения энтальпий испарения молекулярных форм пара над исследуемой системой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

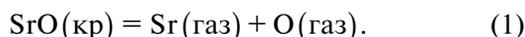
С использованием метода Ритвельда проведен анализ дифрактограмм синтезированных образцов, полученных методом рентгенофазового анализа. Это позволило определить качественный и количественный фазовый состав изученных образцов. В составе образца с содержанием оксида стронция 10 мол. % идентифицированы фазы SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (194, *P6<sub>3</sub>/mmc*, ICDD PDF-2/Release 2011, № 01-080-1195) и α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (167, *R $\bar{3}c$* , hexagonal, ICDD PDF-2/Release 2011, № 01-071-3646), в образцах с содержанием оксида стронция 20 и 33 мол. % – фазы SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (4, *P1211*, unique-b, ICDD PDF-2/Release 2011, № 01-076-7488). Рассчитанный фазовый состав полученных образцов приведен в табл. 1.

Определение химического состава образцов системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выполнено методом рентгенофлуоресцентного анализа. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Термогравиметрический анализ образцов системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал практически полное отсутствие эффекта изменения массы во всем изученном интервале температур вплоть до 1673 К. Итоговое изменение массы образцов составило

~1% по отношению к исходной массе (табл. 3). На зависимостях, полученных методом ДСК, наблюдается плавное повышение значений теплового потока начиная с температуры 1473 К для образцов, содержащих 10 и 20 мол. % SrO, и 1673 К для образца, содержащего 33 мол. % SrO. Следует отметить, что эти изменения крайне малы, причем на полученных кривых отсутствуют максимумы или минимумы, свидетельствующие о протекании каких-либо экзотермических или эндотермических реакций. Таким образом, можно заключить, что до температуры 1673 К не наблюдается протекания процессов, связанных с какой-либо заметной потерей массы образцов. Отмеченное в экспериментах увеличение теплового потока при высоких температурах может быть связано, по-видимому, с плавным изменением теплоемкости образцов при нагревании.

**Испарение SrO.** В масс-спектре пара над SrCO<sub>3</sub> в интервале температур 1000–1300 К идентифицированы ионы CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, характеризующие удаление углекислого газа и превращение карбоната в оксид стронция. При более высоких температурах в интервале 1700–1900 К в масс-спектре пара над SrO найдены следующие ионы: Sr<sup>+</sup>, WO<sub>3</sub><sup>+</sup> и WO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Для определения молекулярных предшественников ионов в масс-спектре пара над SrO были измерены энергии появления указанных выше ионов методом исчезающего ионного тока. В качестве стандарта выбрано серебро с энергией ионизации 7.54 эВ [19]. Найденная величина энергии появления иона Sr<sup>+</sup>, равная 5.8 ± 0.2 эВ, в пределах погрешности измерений совпадает с энергией ионизации атомарного стронция [19]. Энергии появления ионов WO<sub>3</sub><sup>+</sup> и WO<sub>2</sub><sup>+</sup> не измеряли из-за низкой интенсивности их ионных токов. Анализ масс-спектра пара над SrO и результаты определения энергии появления иона Sr<sup>+</sup> однозначно свидетельствуют о том, что оксид стронция переходит в пар, диссоциируя на атомарный стронций и кислород по уравнению:



В результате определения температурных зависимостей интенсивностей ионного тока Sr<sup>+</sup> в масс-спектре пара над SrO в интервале температур 1698–1904 К с использованием серебра в качестве внутреннего стандарта парциального давления пара найдена зависимость парциального давления атомарного стронция от температуры над оксидом стронция:

$$\lg p(\text{Sr, Па}) = -\frac{18\,242 \pm 586}{T} + (10.56 \pm 0.33). \quad (2)$$

**Система SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** В масс-спектре пара над образцами системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, начиная с температуры 2400 К, найдены следующие ионы: Sr<sup>+</sup>,

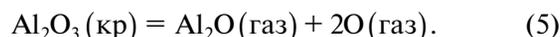
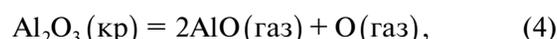
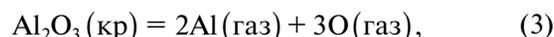
**Таблица 2.** Состав образцов системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным рентгенофлуоресцентного анализа (мол. %)

Состав	10 мол. % SrO	20 мол. % SrO	33 мол. % SrO
SrO	9.85 ± 0.23	19.94 ± 0.31	33.15 ± 0.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90.15 ± 0.16	80.06 ± 0.18	66.85 ± 0.15

**Таблица 3.** Итоговое изменение массы изученных образцов по данным термогравиметрического анализа

Параметр	33 мол. % SrO	20 мол. % SrO	10 мол. % SrO
Δm	–0.93%	–1.20%	–0.93%

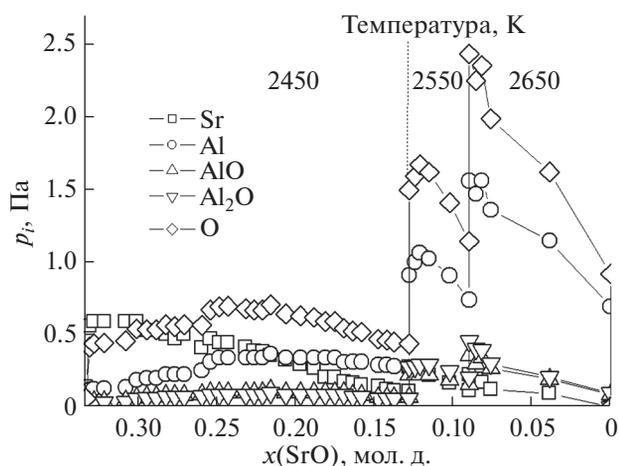
Al<sup>+</sup>, AlO<sup>+</sup> и Al<sub>2</sub>O<sup>+</sup>. Энергии появления этих ионов равны соответственно (±0.3 эВ): 5.8 (Sr<sup>+</sup>), 6.2 (Al<sup>+</sup>), 9.6 (AlO<sup>+</sup>), 7.8 (Al<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) и в пределах погрешности измерений совпадают с величинами энергии ионизации соответствующих нейтральных частиц [19]. Именно этот факт однозначно свидетельствует о протекании процессов прямой ионизации следующих газообразных атомов и молекул: Sr, Al, AlO и Al<sub>2</sub>O. Анализ масс-спектров пара над изученными образцами системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также измеренные значения энергий появления ионов в масс-спектрах пара подтвердили, что SrO испаряется из образцов системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соответствии с уравнением (1), а Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из исследованных образцов переходит в пар согласно следующим соотношениям:



Измерение зависимости парциальных давлений атомарных стронция и алюминия, а также AlO и Al<sub>2</sub>O от времени испарения образцов, содержащих 33 и 20 мол. % SrO, выполнено при температурах 2450 и 2550 К, а образца, содержащего 10 мол. % SrO, – только при 2550 К. Парциальные давления молекулярных форм пара определены методом сравнения ионных токов с использованием серебра в качестве внутреннего стандарта парциального давления пара [17]:

$$p_i = p_{st} \frac{I_i T_i \sigma_{st} \gamma_{st}}{I_{st} T_{st} \sigma_i \gamma_i}, \quad (6)$$

где  $p_i$  – парциальное давление молекулярной формы пара  $i$ ;  $I_i$  – интенсивность ионного тока иона  $i$  в масс-спектре пара над исследуемым образцом, усл. ед.;  $\sigma_i$  – поперечное сечение ионизации соответствующей газообразной молекулы  $i$ ;  $\gamma_i$  – коэффициент конверсии вторично-электронного умножителя, равный  $1/\sqrt{M_i}$ , где  $M_i$  –



**Рис. 1.** Зависимость парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащим 33 мол. % SrO, от времени испарения при поэтапном изменении температуры.

молярная масса иона *i*. Индексы *i* и *st* относятся к образцу и стандарту парциального давления пара соответственно. Атомные сечения ионизации соответствующих газообразных атомов взяты согласно [20]. При определении парциальных давлений молекулярных форм пара были приняты во внимание рекомендации по определению сечений ионизации газообразных молекул [21]. Следует отметить, что в настоящей работе парциальное давление атомарного кислорода экспериментально не было определено из-за значительного фоновых сигнала на *m/z* = 16, а найдено по уравнению, предложенному ранее [22]:

$$p(O) = p(Sr) \sqrt{\frac{M(O)}{M(Sr)}} + 1.5p(Al) \sqrt{\frac{M(O)}{M(Al)}} + 0.5p(AlO) \sqrt{\frac{M(O)}{M(AlO)}} + 2p(Al_2O) \sqrt{\frac{M(O)}{M(Al_2O)}} \quad (7)$$

В результате изотермической выдержки при 2450 и 2550 К образца исследуемой системы, со-

державшего 33 мол. % SrO, было установлено, что в паре преобладающими формами являются атомарные стронций и кислород. Ввиду того, что летучести оксидов стронция и алюминия значительно различаются [23], по мере протекания опыта наблюдалось преимущественное испарение оксида стронция из образца. При этом парциальное давление атомарного стронция уменьшалось, а парциальные давления атомарного алюминия, AlO и Al<sub>2</sub>O постепенно повышались. После понижения интенсивности ионного тока Sr<sup>+</sup> до уровня фона при температуре 2550 К проводили дальнейшее поэтапное повышение температуры для полного испарения остатка исследуемого образца. Зависимость парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащим 33 мол. % SrO, от времени испарения при поэтапном изменении температуры приведена на рис. 1.

Определение зависимостей интенсивности ионных токов молекулярных ионов Sr<sup>+</sup>, Al<sup>+</sup>, AlO<sup>+</sup> и Al<sub>2</sub>O<sup>+</sup> от температуры и парциальных давлений молекулярных форм пара позволило получить следующие температурные зависимости парциальных давлений атомарных стронция и алюминия, а также AlO и Al<sub>2</sub>O (табл. 4):

$$\lg p(\text{Па}) = -\frac{A \pm \Delta A}{T} + (B \pm \Delta B). \quad (8)$$

Применение сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры Кнудсена, имеющей механизм перемещения, в условиях одного и того же высокотемпературного масс-спектрометрического эксперимента, согласно [23], позволяет определить активность компонента, в частности SrO в образцах системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

$$a(\text{SrO}) = \frac{p(\text{SrO})}{p_0(\text{SrO})} = \frac{p^2(\text{Sr})}{p_0^2(\text{Sr})}, \quad (9)$$

где *p* и *p*<sub>0</sub> – парциальные давления атомарного стронция над образцом системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и индивидуальным оксидом стронция соответствен-

**Таблица 4.** Коэффициенты *A* и *B* температурных зависимостей парциальных давлений атомарных стронция и алюминия, а также AlO и Al<sub>2</sub>O (Па) над изученными образцами системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$\lg p(\text{Па}) = -\frac{A \pm \Delta A}{T} + (B \pm \Delta B)$$

состав образца, мол. %		температурный интервал, К	<i>A</i>				<i>B</i>			
SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Sr	Al	AlO	Al <sub>2</sub> O	Sr	Al	AlO	Al <sub>2</sub> O
33.0	67.0	2229–2563	24294 ± 1113	39042 ± 2082	34043 ± 685	33702 ± 2880	10.26 ± 0.47	15.72 ± 0.85	13.18 ± 0.28	13.02 ± 1.16
20.0	80.0	2380–2646	26705 ± 2438	39815 ± 1694	39064 ± 1797	39038 ± 1318	10.26 ± 0.97	15.85 ± 0.67	14.95 ± 0.71	14.69 ± 0.52
10.0	90.0	2424–2762	24525 ± 726	33010 ± 4344	34265 ± 1398	32465 ± 1685	8.92 ± 0.38	13.81 ± 1.14	13.04 ± 0.49	12.56 ± 0.55

**Таблица 5.** Парциальные давления молекулярных форм пара над образцами системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активности компонентов, значения энергий Гиббса образования из оксидов и избыточных энергий Гиббса в зависимости от состава образца при температуре 2450 К

Исходный состав, мол. д.	Состав, мол. д.		T, К	Парциальное давление, Па					Активность компонента		–ΔG, кДж/моль	–ΔG <sup>E</sup> , кДж/моль
	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Sr	Al	AlO	Al <sub>2</sub> O	O	SrO × 10 <sup>7</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0.33 SrO–0.67 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.331	0.669	2446	0.56	0.12	0.03	0.03	0.41	2.58	0.41	114.3	101.3
	0.301	0.699	2444	0.59	0.19	0.06	0.06	0.53	2.94	0.47	102.9	90.4
	0.248	0.752	2458	0.44	0.34	0.10	0.08	0.69	1.37	0.67	86.1	74.6
	0.197	0.803	2454	0.30	0.34	0.10	0.08	0.63	0.64	0.83	69.4	59.3
	0.128	0.872	2474	0.11	0.27	0.07	0.06	0.44	6 × 10 <sup>2</sup>	1.00	49.7	41.3
0.20 SrO–0.80 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.200	0.800	2470	0.23	1.76	0.11	0.03	2.24	0.20	0.78	76.1	72.1
	0.151	0.849	2474	0.17	2.71	0.22	0.03	3.43	0.11	0.85	59.0	56.2
	0.144	0.856	2474	0.16	2.71	0.22	0.02	3.42	0.10	0.86	56.6	54.0
	0.139	0.861	2477	0.16	2.71	0.22	0.02	3.43	0.09	0.86	55.0	52.4
	0.129	0.871	2480	0.13	2.50	0.15	0.02	3.09	0.06	0.87	52.0	49.5

но. Как отмечено выше, переход в пар индивидуального оксида стронция протекает при более низкой температуре по сравнению с индивидуальным оксидом алюминия [23]. В связи с этим величины активностей оксида стронция в исследуемой системе были определены следующим образом. В один из отсеков сдвоенной одноплатформенной камеры Кнудсена был загружен исследуемый образец системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в другой (сравнительный) – в качестве стандарта индивидуальный SrO. Парциальные давления атомарного стронция над SrO и изученными образцами исследуемой системы значительно отличались. В связи с этим сначала была найдена зависимость парциального давления стронция над индивидуальным оксидом стронция, а затем после повышения температуры определены парциальные давления молекулярных форм пара над исследуемым образцом.

Поскольку определение парциальных давлений молекулярных форм пара над изучаемой системой было выполнено для области гомогенного расплава согласно имеющимся фазовым диаграммам системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12, 24–26], активности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были найдены по уравнению Гиббса–Дюгема:

$$\ln a(\text{Al}_2\text{O}_3) = - \int_{\ln a^0(\text{SrO})}^{\ln a(\text{SrO})} \frac{x(\text{SrO})}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d \ln a(\text{SrO}). \quad (10)$$

Полученные таким образом значения термодинамических свойств системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 2450 и 2550 К приведены соответственно в табл. 5 и 6.

Энергии Гиббса образования из оксидов и избыточные энергии Гиббса в системе SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> найдены согласно известным соотношениям:

$$\Delta G = RT \sum x_i \ln a_i, \quad (11)$$

$$\Delta G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i, \quad (12)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в исследуемом расплаве,  $a_i$  – величина активности  $i$ -го компонента,  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента. Полученные величины энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса в системе SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены при температурах 2450 и 2550 К соответственно в табл. 5 и 6, а также на рис. 2.

Следует отметить, что данные, приведенные в табл. 5 и 6, а также на рис. 2, однозначно свидетельствуют о том, что в изученном концентрационном интервале системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются значительные отрицательные отклонения от идеальности. При повышении температуры от 2450 до 2550 К степень отклонения от идеальности увеличивается, свидетельствуя о большей гомогенизации расплава. В области концентраций оксида стронция от 2 до 10 мол. % термодинамические свойства исследуемой системы в интервале 2450–2550 К в пределах погрешности определения найденных значений практически не зависят от температуры.

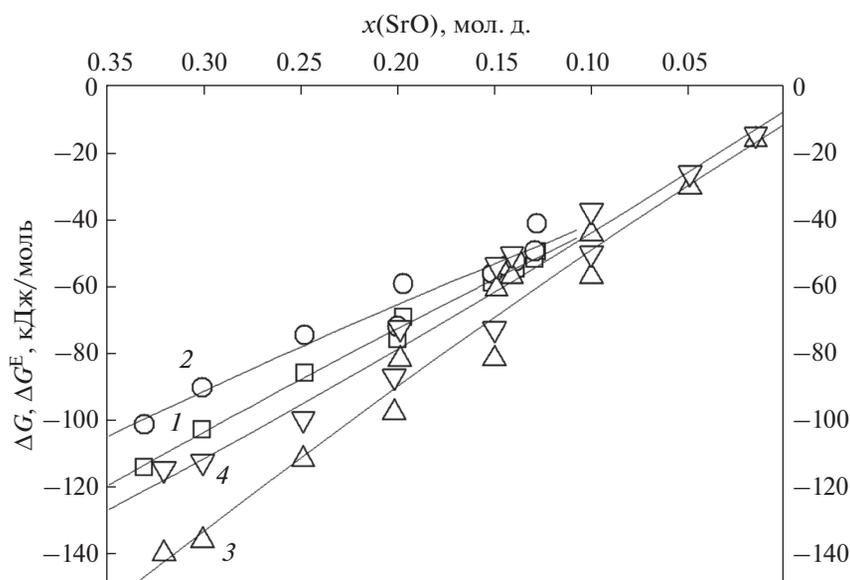
Необходимо подчеркнуть, что определенные в настоящей работе значения активности SrO в расплавах системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих 10.0–33.3 мол. % SrO, в значительной степени отличаются от данных, опубликованных ранее [10]. Это связано с методическими особенностями проведения высокотемпературного масс-спектромет-

**Таблица 6.** Парциальные давления молекулярных форм пара над образцами системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активности компонентов, значения энергий Гиббса образования из оксидов и избыточных энергий Гиббса в зависимости от состава образца при температуре 2550 К

Исходный состав, мол. д.	Состав, мол. д.		T, К	Парциальное давление, Па					Активность компонента		–ΔG, кДж/моль	–ΔG <sup>E</sup> , кДж/моль
	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Sr	Al	AlO	Al <sub>2</sub> O	O	SrO × 10 <sup>7</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0.33 SrO–0.67 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.321	0.679	2483	1.68	0.41	0.17	0.21	1.43	4.49	0.11	140.0	114.8
	0.301	0.699	2538	2.95	1.33	0.41	0.38	3.30	3.56	0.12	136.1	112.4
	0.249	0.751	2544	1.81	1.65	0.45	0.23	3.18	1.23	0.17	111.8	99.8
	0.202	0.798	2547	1.07	1.81	0.45	0.13	3.02	0.41	0.22	97.8	87.0
	0.150	0.850	2537	0.56	1.80	0.36	0.07	2.69	0.13	0.26	81.8	72.8
	0.100	0.900	2558	0.19	1.18	0.27	0.02	1.72	0.01	0.49	57.1	50.1
0.20 SrO–0.80 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.199	0.801	2525	0.36	0.52	0.15	0.18	0.95	0.23	0.53	82.0	72.4
	0.149	0.851	2570	0.28	0.84	0.21	0.28	1.39	0.08	0.89	60.9	53.6
	0.141	0.859	2547	0.21	0.74	0.18	0.25	1.20	0.06	0.97	57.1	50.5
0.10 SrO–0.90 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.100	0.900	2513	0.11	3.51	0.23	0.37	4.45	0.04	0.83	44.4	37.4
	0.049	0.951	2553	0.08	4.66	0.32	0.59	5.90	0.01	1.00	20.4	16.1
	0.015	0.985	2552	0.02	3.73	0.21	0.44	4.65	0.01	1.00	6.3	4.5

рического эксперимента. В работе [10] в образцах системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с низким содержанием оксида стронция интенсивность ионного тока Sr<sup>+</sup> в масс-спектрах пара сначала измерялась над изучаемой системой, а затем осуществлялся переход на сравнительный отсек эффузионной камеры, в котором находился индивидуальный оксид

стронция. Температуры, при которых были выполнены измерения, значительно превышали 2000 К. В этих условиях могло протекать полное испарение индивидуального SrO в сравнительном отсеке эффузионной камеры, следствием этого, по-видимому, было наличие в камере сравнения лишь остатков оксида стронция и измерение давления его ненасыщенного пара. По-види-



**Рис. 2.** Зависимости энергий Гиббса образования из оксидов и избыточных энергий Гиббса в системе SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 2450 и 2550 К (1 – ΔG, 2450 К; 2 – ΔG<sup>E</sup>, 2450 К; 3 – ΔG, 2550 К; 4 – ΔG<sup>E</sup>, 2550 К).

тому, именно эта причина привела к значительным погрешностям в определении активностей SrO системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в опубликованной ранее работе [10].

Таким образом, полученные в настоящей работе значения термодинамических свойств системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высоких температурах могут быть рекомендованы для дальнейшей оптимизации фазовой диаграммы системы [12, 24–26] в рамках подхода CALPHAD по аналогии, например, с работой [9].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены образцы системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащие 33, 20 и 10 мол. % оксида стронция. Идентификация образцов проведена с использованием методов рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Процессы испарения образцов исследуемой системы изучены методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии. Образцы испаряли из сдвоенной однократной эффузионной камеры Кнудсена, нагреваемой электронной бомбардировкой. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. Идентифицирован состав пара и определены парциальные давления молекулярных форм пара над изученной системой, а также активности компонентов и значения энергий Гиббса образования из оксидов и избыточных энергий Гиббса в системе SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 2450 и 2550 К. Установлено, что в системе SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при содержании оксида стронция от 5 до 33 мол. % наблюдаются значительные отрицательные отклонения от идеальности.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Криогенному отделу Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за бесперебойную подачу жидкого азота. Определение фазового состава образцов выполнено на оборудовании ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования”, синхронный термический анализ выполнен в РЦ “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”, элементный анализ – в РЦ “Инновационные технологии композитных наноматериалов” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Авторы признательны В.И. Альмяшеву и С.А. Кирилловой за предварительный анализ образцов системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом РСМА.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-1383 “Физико-химическое описание высокотемпературных процессов в многокомпонентных системах для извлечения и утилизации цезия и стронция при ликвидации последствий тяжелых аварий на атомных электростанциях (INES-7)”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarkisov P.D., Orlova L.A., Popovich N.V. et al. // *Glass Ceram.* 2013. V. 69. № 9–10. P. 306. <https://doi.org/10.1007/s10717-013-9468-y>
2. Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V. et al. // *Funct. Mater.* 2016. V. 23. № 1. P. 71. <https://doi.org/10.15407/fm23.01.071>
3. Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Dajneko K.B. et al. // *Przegląd Elektrotechniczny.* 2017. V. 93. № 3. P. 79. <https://doi.org/10.15199/48.2017.03.19>
4. Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V. et al. // *Eastern-European J. Enterp. Technol.* 2017. V. 85. P. 10. <https://doi.org/15587/1729-4061.2017.91110>
5. Sung Y.-M., Park J.S. // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. № 23. P. 5803. <https://doi.org/10.1023/A:1004714403083>
6. Zhang C., Zhang F., Cao W.S. et al. // *Intermetallics.* 2010. V. 18. № 8. P. 1419. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2010.01.032>
7. Саркисов П.Д., Орлова Л.А., Попович Н.В. и др. Современное состояние в области технологии и производства ситаллов на основе алюмосиликатных систем. Стеклообразование, кристаллизация и формообразование при получении стронций-аноритовых и целзиановых ситаллов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 8. С. 17. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16754551>
8. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б. и др. // *Рос. хим. журн.* 2005. Т. 49. № 4. С. 42.
9. Vorozhtcov V.A., Yurchenko D.A., Almjashev V.I. et al. // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. № 5. P. 417. [Ворожцов В.А., Юрченко Д.А., Альмяшев В.И. и др. // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 5. С. 504.] <https://doi.org/10.1134/S1087659621050175>
10. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina N.G. et al. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2022. V. 36. № 12. P. 9298. <https://doi.org/10.1002/rcm.9298>
11. Термические константы веществ. Справочник в 10-ти выпусках / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ ИВТ АН СССР, 1979. Вып. 9. 574 с. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18867942>
12. Ye X.Y., Zhuang W.D., Wang J.F. et al. // *J. Phase Equil. Diffus.* 2007. V. 28. № 4. P. 362. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9086-x>

13. *Brisi C., Abbattista F.* // Ann. Chimica. 1960. V. 50. P. 165.
14. *Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н.* // Збірник наукових праць ПАТ “УКРНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного”. 2012. № 112. С. 208.
15. *Varin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH. 1995. 1885 p. <https://doi.org/10.1002/9783527619825>
16. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов / Под ред. Мчедлова-Петросяна Н.О. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.
17. *Paule R.C., Mandel J.* // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 397. <https://doi.org/10.1351/pac197231030395>
18. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Отв. ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1981. Т. III. Кн. 2. 400 с.
19. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr. 1988. V. 17. Suppl. 1. P. 1.
20. *Mann J.B.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1646. <https://doi.org/10.1063/1.1840917>
21. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J. et al.* // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 4. P. 683. <https://doi.org/10.1351/PAC200577040683>
22. *Zeifert P.L.* Measurement of vapor pressure of refractories // High Temperature Technology / Ed. Kempbell I.E. N.Y.: John Wiley, 1956. P. 485.
23. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
24. *Ганиц Ф., Чемякова Т.Ю., Удалов Ю.П.* // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 2. С. 471.
25. *Song Y.K., Choi S.K., Moon H.S. et al.* // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. № 3. P. 337. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(96\)00192-4](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(96)00192-4)
26. *Makrovets L.A., Samoilova O.V., Bakin I.V.* // Defect and Diffusion Forum. 2021. V. 410. P. 725. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.410.725>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 541.65+536.413.2+537.31.32+544.016.2

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ )© 2022 г. А. И. Клындюк<sup>a</sup>, \*, \*\*, Я. Ю. Журавлева<sup>a</sup><sup>a</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13А, Минск, 220006 Беларусь

\*e-mail: klyndyuk@belstu.by

\*\*e-mail: kai\_17@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 22.06.2022 г.

Принята к публикации 04.07.2022 г.

Методом твердофазных реакций получены твердые растворы двойных перовскитов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , исследована их кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия ( $\delta$ ) и электротранспортные свойства (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС). При  $0.0 \leq x \leq 0.05$  перовскиты  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  кристаллизуются в тетрагональной (пр. гр.  $P4/mmm$ ), а при  $0.10 \leq x \leq 0.40$  – в орторомбической сингонии (пр. гр.  $Pmmm$ ) и являются полупроводниками  $p$ -типа. Частичное замещение бария кальцием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к уменьшению размеров элементарной ячейки и кислородной нестехиометрии образующихся при этом твердых растворов, снижению их электропроводности и возрастанию коэффициента термо-ЭДС. Вычислены значения энергий активации процессов электропереноса, взвешенной подвижности и концентрации носителей заряда в исследованных материалах.

**Ключевые слова:** слоистые перовскиты, термическая стабильность, электропроводность, коэффициент термо-ЭДС

**DOI:** 10.31857/S0044457X22600669

## ВВЕДЕНИЕ

Кислорододефицитные двойные перовскиты типа  $\text{RВaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}$ , редкоземельный элемент (РЗЭ),  $\text{Me}'$ ,  $\text{Me}''$  –  $3d$ -элемент) представляют интерес как функциональные материалы различного назначения, включая катодные материалы для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), материалы рабочих элементов химических полупроводниковых сенсоров газов, высокотемпературные термоэлектрики, контейнеры кислорода, катализаторы (и фотокатализаторы) окисления органических соединений и др., что обусловлено наличием в их структуре лабильного кислорода ( $\delta$ ), а также высокими значениями электрической проводимости и коэффициента термо-ЭДС [1–5].

Перспективными катодными материалами среднетемпературных ТОТЭ с протонпроводящими твердыми электролитами являются кислорододефицитные слоистые кобальтиты РЗЭ–бария  $\text{RВaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , термодинамически устойчивые к химическому взаимодействию с электролитами на основе церата и цирконата бария [6]. Соединения  $\text{RВaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  характеризуются высокой электропроводностью и электрохимической активно-

стью в реакции восстановления кислорода [2–4, 7], однако их применение на практике ограничено большими значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), составляющими  $(15–29) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [8, 9], сильно превышающими величины ТКЛР традиционно используемых в ТОТЭ твердых электролитов –  $(10–13) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [10].

В работах различных авторов было неоднократно показано, что частичное замещение в  $\text{RВaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  кобальта другими  $3d$ -элементами, а бария – иными щелочноземельными элементами позволяет существенно снизить величину ТКЛР образующихся при этом твердых растворов, а также во многих случаях улучшить их электрохимическую производительность [7, 11–20], при этом комплексное замещение ионов в А или/и В-позициях их кристаллической структуры оказывается более эффективным, чем монозамещение [12, 13, 15, 17, 19, 20]. Учитывая это, синтез комплексно-замещенных производных слоистых кобальтитов РЗЭ–бария и исследование их физико-химических и функциональных свойств представляют значительный интерес.

Ранее нами было изучено влияние частичного замещения кобальта железом и медью, а бария — стронцием на кристаллическую структуру, термическую стабильность и физико-химические свойства твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.20$ ) [21].

Цель настоящей работы — исследование влияния частичного замещения бария кальцием на кристаллическую структуру, термическую стабильность и электротранспортные свойства твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы слоистых кислороддефицитных перовскитов состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$  и  $0.40$ ) получали методом твердофазных реакций из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{BaCO}_3$  (99.0%),  $\text{CaCO}_3$  (99.0%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.7%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.0%) и  $\text{CuO}$  (99.0%), которые смешивали в заданных стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 (Fritsch, Германия, материал тиглей и мелющих шаров —  $\text{ZrO}_2$ ), прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К [17, 20, 21]. Отожженные образцы измельчали в агатовой ступке, подвергали повторному помолу при помощи мельницы Pulverizette 6.0 и прессовали в бруски размером  $5 \times 5 \times 30$  мм, которые затем спекали на воздухе в течение 9 ч при 1273 К. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером  $4 \times 4 \times 2$  мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, США,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК-Фурье-спектрометр Nexus E.S.P. (Thermo Scientific, США).

Кислородную нестехиометрию ( $\delta$ ) твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  определяли при помощи иодометрического титрования (косвенно) [22], исходя из содержания в образцах ионов переходных металлов в различных степенях окисления ( $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), которые восстанавливались в процессе титрования до низших степеней окисления ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ), см. Приложение.

Величину кажущейся плотности ( $\rho_k$ ) керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов, а ее пористость ( $\Pi$ ) находили по формуле  $\Pi = (1 - \rho_k/\rho_T) \times 100\%$ , где  $\rho_T$  — теоретическая (рентгенографическая) плотность образцов.

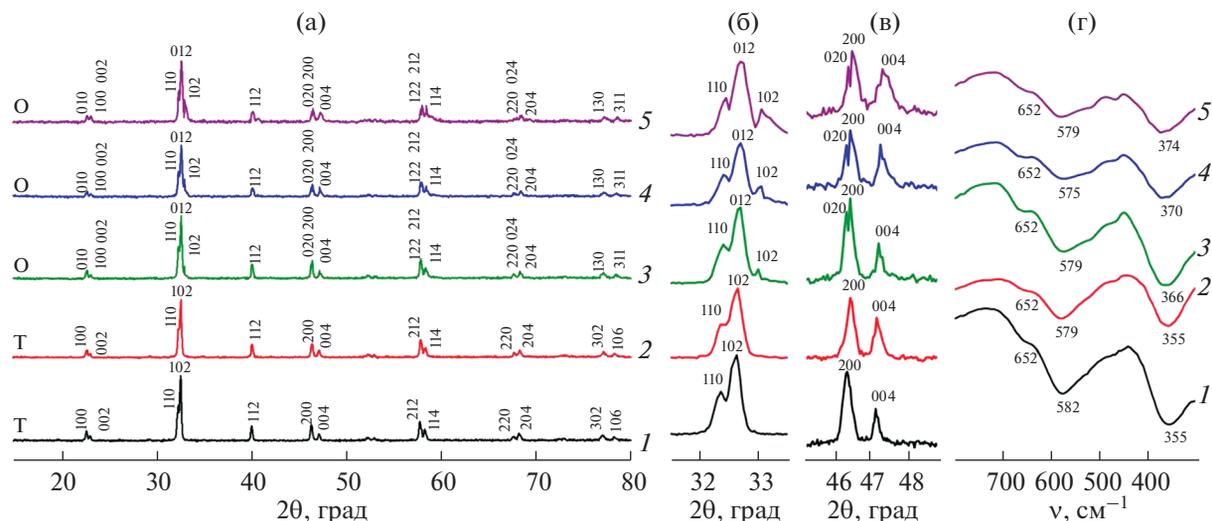
Микроструктуру керамических образцов изучали при помощи цифрового металлографического микроскопа ALTAMI MET 1D (Altami, РФ) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-5610 LV (JEOL, Япония). Элементный состав керамики определяли методом энергодисперсионного микроанализа рентгеновского спектра (МРСА) на СЭМ NeoScope JCM-7000 (JEOL, Япония) и EVO 10 (Zeiss, Германия) с системой анализа EDX ULTIM MAX (Oxford Instruments, Великобритания).

Термическую стабильность порошкообразных образцов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  исследовали при помощи термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (Mettler Toledo Instruments, Швейцария) на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Электропроводность ( $\sigma$ ) керамики измеряли на постоянном токе 4-контактным методом (цифровые вольтметры В7-58, В7-53, “Завод СВТ”, Республика Беларусь; источник питания Б5-47, “Измеритель”, Армения) на воздухе в интервале температур 300–1100 К со скоростью нагрева/охлаждения  $\approx 5$  К/мин. Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) керамики определяли относительно серебра (цифровой вольтметр В7-65/3, “Завод СВТ”, Республика Беларусь) на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Градиент температур между горячим и холодным концами образца в ходе измерений поддерживали на уровне 20–25 К. Перед измерениями на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин [23]. Значения кажущихся энергий активации электропроводности ( $E_\sigma$ ) и термо-ЭДС образцов ( $E_S$ ) рассчитывали из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  и  $S = f(1/T)$  соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам МРСА, катионный состав синтезированных образцов с учетом погрешности метода соответствовал заданному составу шихты (рис. S1–S3).

После завершения синтеза образцы  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  были однофазными в пределах погрешности РФА (рис. 1а–1в) и имели структуру двойного перовскита, искаженного тетрагонально ( $a = b \approx a_p$ ,  $c \approx 2a_p$ , пр. гр.  $P4/mmm$  [11, 17, 20]) для  $0.00 \leq x \leq 0.05$  и орторомбически ( $a \neq b \approx a_p$ ,  $c \approx 2a_p$ , пр. гр.  $Pmmm$  [7, 24]) для  $0.10 \leq x \leq 0.40$ . Понижение симметрии структуры фаз  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при  $x > 0.5$  от тетрагональной до орторомбической подтверждается, в частности, превращением дублетов (110), (102) и (200), (004) в триплеты (100), (012), (102) и (020), (200), (004) соответственно (рис. 1б, 1в). Параметры элементарной ячейки твердых



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы (а–в) и ИК-спектры поглощения (г) порошков твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ;  $x = 0.00$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4), 0.40 (5). Т – тетрагональная сингония, О – орторомбическая сингония.

растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  закономерно уменьшались (табл. 1) при частичном замещении бария кальцием (согласно [25], для  $\text{KЧ} = 12$   $R_{\text{Ba}^{2+}} = 0.161$  нм,  $R_{\text{Ca}^{2+}} = 0.134$  нм), при этом величины степеней тетрагонального ( $\eta$ ) и орторомбического искажения ( $\epsilon$ ) их структуры с ростом  $x$  изменялись незначительно ( $\eta \approx 0.984\text{--}0.985$ ,  $\epsilon \approx 0.002$ ).

Частичное замещение бария кальцием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к уменьшению кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) от 0.72 для  $x = 0.00$  до 0.55 для  $x = 0.40$  (табл. 1).

ИК-спектры поглощения порошков  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  содержат три полосы поглощения с экстремумами при  $355\text{--}374$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $575\text{--}582$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) и  $652$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) (рис. 1г), которые соответствуют валентным ( $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ) и деформационным ( $\nu_1$ ) колебаниям связей (Fe, Co, Cu)–O–(Fe, Co, Cu) в слоях  $[(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})\text{O}_2]$  ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ) и в направлении, перпендикулярном этим слоям (вдоль оси  $c$ ) ( $\nu_3$ ) в кристаллической структуре

этих фаз [26]. При изменении  $x$  положения полос поглощения  $\nu_2$  и  $\nu_3$  практически не менялись, из этого следует, что частичное замещение  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$  в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  не сказывается на интенсивности энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре данного слоистого оксида.

Пористость спеченной керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  с ростом  $x$  возрастала для состава с  $x = 0.05$ , а при дальнейшем увеличении  $x$  снижалась (табл. 2). Полученные результаты указывают на ухудшение спекаемости двойного перовскита  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при замещении в нем до 5 мол. % бария кальцием и улучшение спекаемости при более высоких степенях замещения. Согласно результатам микроскопических исследований, форма зерен керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  близка к изометрической, а их величина изменяется в пределах нескольких мкм и слабо зависит от катионного состава образцов.

Согласно данным термического анализа, начинающаяся с температур  $T^* = 650\text{--}730$  К наблюдается

**Таблица 1.** Индекс кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ), сингония, параметры ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), объем ( $V$ ), степень тетрагонального (Т,  $\eta = c/(2\sqrt{ab})$ ) и орторомбического (О) искажения элементарной ячейки ( $\epsilon = 2(a - b)/(a + b)$ ) слоистых перовскитов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

$x$	$\delta$	Сингония	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	$\eta$	$\epsilon$
0.00	0.72	Т	0.3914(1)	0.3914(1)	0.7715(2)	0.1182(3)	0.9847	—
0.05	0.64	Т	0.3915(1)	0.3915(1)	0.7706(3)	0.1181(1)	0.9841	—
0.10	0.56	О	0.3919(2)	0.3910(1)	0.7700(2)	0.1180(7)	0.9836	0.0023
0.20	0.55	О	0.3904(2)	0.3913(1)	0.7698(4)	0.1176(2)	0.9848	0.0024
0.40	0.55	О	0.3901(2)	0.3908(2)	0.7689(4)	0.1172(2)	0.9846	0.0018

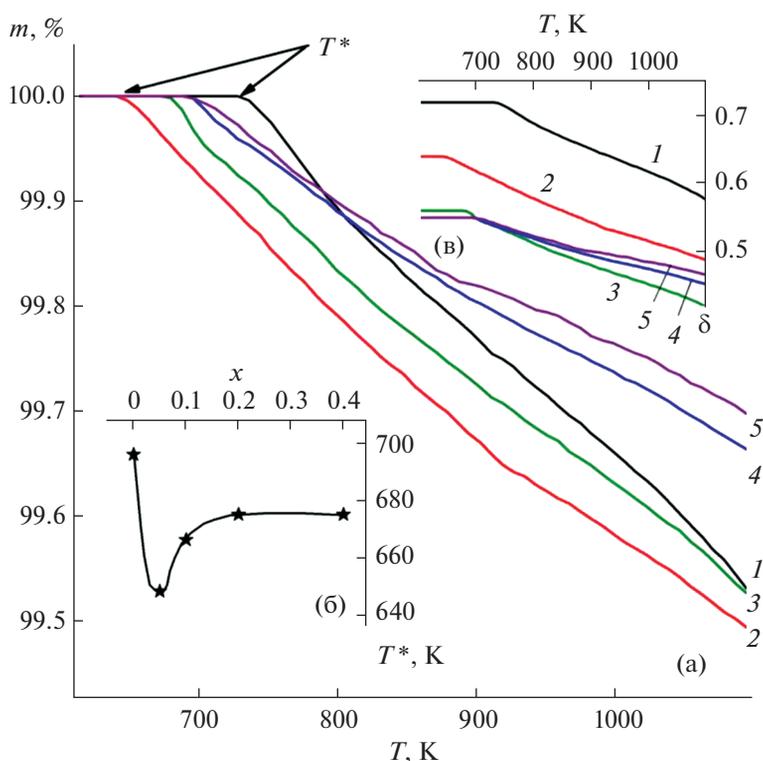
**Таблица 2.** Значения кажущейся плотности ( $\rho_{\text{каж}}$ ), пористости ( $\Pi$ ) и энергий активации процессов электропереноса ( $E_{\sigma}$ ,  $E_S = E_p$ ,  $E_m$ ) спеченной керамики состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

$x$	$\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\Pi$ , %	$E_{\sigma}$ , эВ	$E_S$ , эВ	$E_m$ , эВ
0.00	6.18	9.8	0.254	0.048	0.206
0.05	4.96	26.5	0.193	0.054	0.139
0.10	6.20	7.2	0.314	0.084	0.230
0.20	6.19	4.9	0.260	0.092	0.168
0.40	5.98	4.8	0.238	0.085	0.153

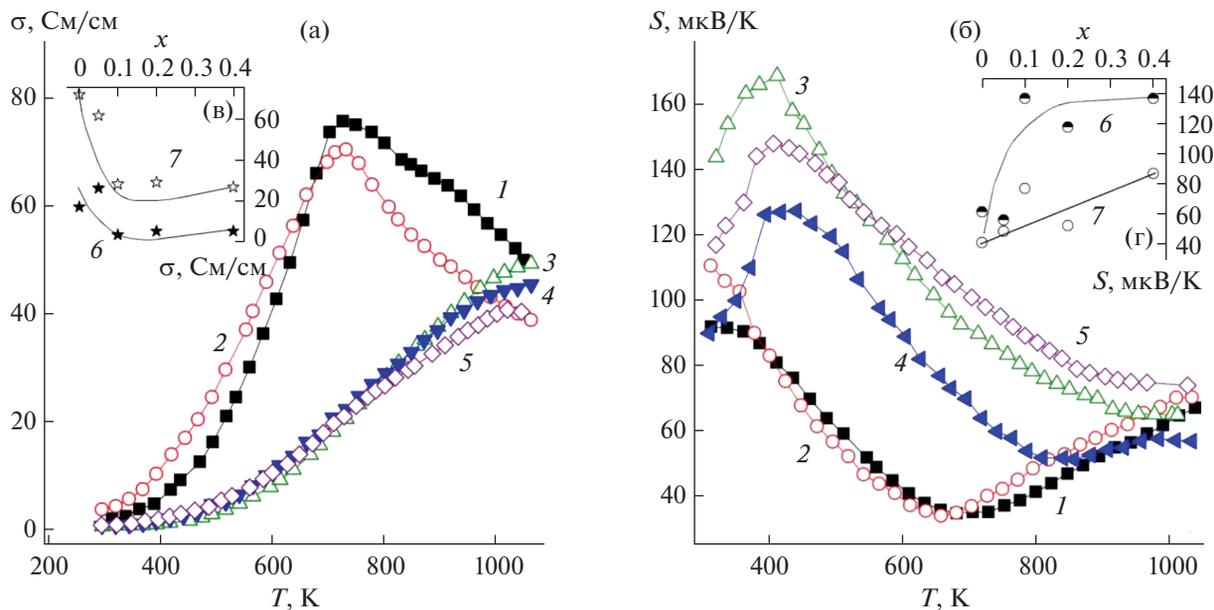
небольшая потеря массы (0.3–0.5%) (рис. 2а), обусловленная выделением из образцов кислорода ( $\delta$ ) [20, 21]. Уменьшение величины кислородной нестехиометрии составило от 0.14 для  $x = 0.0$  до 0.08 для  $x = 0.40$ , а значения  $\delta$  при температуре 1100 К снижались от 0.58 для  $x = 0.0$  до 0.42 для  $x = 0.10$  (рис. 2б). Уменьшение величины  $T^*$  (температуры начала выделения кислорода из решетки) от 655 К для  $x = 0.00$  до 650 К для  $x = 0.05$  (рис. 2в) указывает на снижение термической стабильности слоистого перовскита  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при замещении 5 мол. % бария кальцием в его структуре. Отметим, что аналогич-

ный эффект был обнаружен нами ранее при изучении твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  [21].

На основании результатов исследования электротранспортных свойств (рис. 3а, 3б) можно заключить, что твердые растворы  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  представляют собой полупроводники ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ )  $p$ -типа ( $S > 0$ ). Электропроводность тетрагонально искаженных двойных перовскитов ( $x = 0.00, 0.05$ ) вблизи 730 К начинает уменьшаться ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ), при этом изменяется характер температурной зависимости их коэффициента термо-ЭДС в области температур 660–680 К от  $\partial S/\partial T < 0$  до  $\partial S/\partial T > 0$ , причиной этого является выделение из их структуры кислорода (рис. 2). Электропроводность керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  снижается, а ее коэффициент термо-ЭДС увеличивается с ростом степени замещения бария кальцием (рис. 3в, 3г) вследствие уменьшения кислородной нестехиометрии (табл. 1) и снижения концентрации основных носителей заряда (“дырок”), причем величины электротранспортных свойств керамики в областях с тетрагональным и орторомбическим искажением структуры перовскита близки друг к другу.



**Рис. 2.** Температурные зависимости потери массы (а) и кислородной нестехиометрии (б) слоистых перовскитов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0.00$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4) и 0.40 (5), а также концентрационная зависимость температуры начала потери массы ( $T^*$ ) (в) порошков состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ .



**Рис. 3.** Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости удельной электропроводности (а, в) и коэффициента термо-ЭДС (б, г) спеченной керамики состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0.00$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4) и 0.40 (5) при температурах 500 (б) и 800 К (7).

Существенное различие зависимостей  $\sigma = f(T)$  для твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , имеющих тетрагональную ( $0.00 \leq x \leq 0.05$ ) и орторомбическую структуру ( $0.10 \leq x \leq 0.40$ ) и характеризующихся сходными кривыми потери массы (рис. 2а), можно объяснить значительными различиями в величинах их кислородной нестехиометрии. Величина  $\delta$  тетрагональных фаз достаточно высока, степень заполнения кислородом слоев  $-\text{NdO}_\delta-$  составляет 72% для  $x = 0.0$  и 64% для  $x = 0.05$ , поэтому перенос заряда осуществляется как в проводящих  $[(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})\text{O}_2]$ -слоях их структуры, так и в направлении, перпендикулярном этим слоям. Выделение кислорода приводит к частичному восстановлению ионов кобальта в тетрагональных фазах  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , а также к разрушению проводящих цепочек в направлении оси  $c$  (перпендикулярно слоям  $[(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})\text{O}_2]$ ), в результате чего при повышенных температурах электропроводность этих фаз начинает существенно снижаться. Кислородная нестехиометрия орторомбических фаз  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  заметно ниже (табл. 1), степень заполнения кислородом слоев  $-\text{NdO}_\delta-$  составляет только 55–56% при комнатной температуре и 42–47% при 1100 К. В этих фазах электроперенос, по всей видимости, осуществляется преимущественно в слоях  $[(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})\text{O}_2]$ , поэтому выделение кислорода из слоев  $-\text{NdO}_\delta-$  в меньшей степени влияет на величину электропроводности составов с  $0.10 \leq x \leq 0.40$  и для них вместо снижения проводимости

наблюдается замедление роста проводимости (рис. 3а). Следует отметить, что участок замедленного роста  $\sigma$  при  $T < T^*$  наблюдается и для образцов с  $0.00 \leq x \leq 0.05$ , однако в данном случае он связан, вероятно, с частичным перераспределением кислорода в структуре керамики непосредственно перед выделением из ее объема.

На зависимостях  $S = f(T)$  твердых растворов с орторомбической структурой ( $0.10 \leq x \leq 0.40$ ) вблизи 410–420 К была обнаружена дополнительная аномалия в виде максимума (рис. 3б), обусловленная, по-видимому, изменением спинового состояния ионов кобальта в их структуре подобно тому, как это наблюдалось ранее для других перовскитных кобальтитов [20, 27, 28].

Проводимость перовскитов  $\text{RBaMe}''\text{Me}'\text{O}_{5+\delta}$  носит поляронный характер [20, 21], и зависимости  $\sigma = f(T)$  и  $S = f(T)$  для них подчиняются уравнениям  $\sigma = (A/T) \cdot \exp(-E_\sigma/kT)$  и  $S = (k/e)(-E_S/kT + B)$ , где  $E_\sigma = E_S + E_m$  и  $E_S$  — энергии активации электропроводности и термо-ЭДС, причем  $E_S$  представляет собой энергию возбуждения поляронов, а  $E_m$  — энергию активации их переноса [29]. Как видно из представленных в табл. 2 данных, с ростом  $x$  энергия возбуждения поляронов в сложных оксидах  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  возрастает, а энергия их активации снижается как для тетрагонально, так и для орторомбически искаженных соединений.

С использованием экспериментально полученных значений удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС нами были расчи-

таны значения взвешенной подвижности ( $\mu_b$ ) и концентрации носителей заряда ( $p$ ) [30] в спеченной керамике  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  (см. Приложение). Установлено, что в интервале температур 400–600 К значения  $\mu_b$  изменяются в пределах  $\approx 0.2\text{--}0.8 \text{ м}^2/(\text{В с})$ , возрастают при увеличении температуры, что характерно для перескокового (поляронного) механизма проводимости [31], и уменьшаются (за исключением состава с  $x = 0.05$ ) при частичном замещении бария кальцием. Концентрация носителей заряда в том же интервале температур изменяется в пределах  $(\approx 3\text{--}37) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , экспоненциально возрастает при увеличении температуры и в целом уменьшается при замещении бария кальцием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ . Так, при 500 К концентрация носителей заряда в образцах с  $x = 0.00$  и  $0.40$  составляет  $\approx 17 \times 10^{19}$  и  $\approx 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  соответственно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтезированы керамические образцы твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ ), изучена их структура, термическая стабильность, электропроводность и коэффициент термо-ЭДС. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения параметров электропереноса, подвижности и концентрации носителей заряда в этих материалах. Установлено, что слоистые перовскиты  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при  $x \leq 0.05$  имеют тетрагональную, а при  $0.10 \leq x \leq 0.40$  – орторомбическую структуру и являются полупроводниками  $p$ -типа, при этом электропроводность образцов с  $x \leq 0.05$  при повышенных температурах начинает уменьшаться вследствие выделения из образцов кислорода. Частичное замещение бария кальцием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к уменьшению размера элементарной ячейки этого сложного оксида, содержания в нем кислорода ( $\delta$ ) и концентрации носителей, увеличению подвижности носителей заряда и коэффициента термо-ЭДС и снижению электропроводности. Для имеющих орторомбическую структуру твердых растворов ( $0.10 \leq x \leq 0.40$ ) вблизи 410–420 К обнаружена аномалия термо-ЭДС в виде максимума, обусловленная, вероятно, изменением спинового состояния ионов кобальта в их составе.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600669>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *da Silva F.S., de Souza T.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 41. P. 26020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.105>
2. *Afroze S., Karim A.H., Cheok Q. et al.* // Front. Energy. 2019. V. 13. P. 770. <https://doi.org/10.1007/s11708-019-0651-x>
3. *Kaur P., Singh K.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 5521. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.066>
4. *Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н. и др.* // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 644. [*Istomin S.Ya., Lysskov N.V., Mazo G.N. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 644. <https://doi.org/10.1070/RCR4979>]
5. *Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Kharytonau D.S. et al.* // Materials. 2022. V. 15. № 1. P. 141. <https://doi.org/10.3390/ma15010141>
6. *Tsvetkov D., Tsvetkova N., Ivanov I. et al.* // Energies. 2019. V. 12. P. 417. <https://doi.org/10.3390/en12030417>
7. *Kim J.-H., Manthiram A.* // J. Mater. Chem. 2015. V. 3. № 48. P. 24195. <https://doi.org/10.1039/C5TA06212H>
8. *Kim J.-H., Manthiram A.* // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 4. P. B385. <https://doi.org/10.1149/1.2839028>
9. *Li R., Jin F., Zhang Y. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 16. P. 8467. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.296>
10. *Kharton V., Marques F., Atkinson A.* // Solid State Ionics. 2004. V. 174. № 1–4. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.015>
11. *Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Y. et al.* // Solid State Ionics. 2011. V. 188. № 1. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.021>
12. *Lin Y., Jin F., Yang X. et al.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 297. P. 344. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.214>
13. *Zhang S.-L., Chen K., Zhang A.-P. et al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 11648. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.438>
14. *Kim N.-I., Cho S.-H., Park S.H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 17807. <https://doi.org/10.1039/C8TA06236F>
15. *Jin F., Li Y., Wang Y. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 22489. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.018>
16. *Cordaro G., Donazzi A., Pelosato R. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 024502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab628b>
17. *Klyndyuk A.I., Mosiatek M., Kharitonov D.S. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 32. P. 16977. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.141>

18. Yao C., Yang J., Zhang H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 883. P. 160759.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160759>
19. Yang Q., Tian D., Liu R. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. № 7. P. 5630.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhedene.2020.11.031>
20. Klyndyuk A.I., Kharytonau D.S., Mosiatek M. et al. // *Electrochim. Acta.* 2022. V. 41. P. 140062.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140062>
21. Klyndyuk A.I., Zhuravleva Ya.Yu., Gundilovich N.N. // *Chimica Techno Acta.* 2021. V. 8. № 3. P. 20218301.  
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.3.01>
22. Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V. et al. // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 202. P. 207.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.03.037>
23. Клындюк А.И., Чиждова Е.А., Латыпов Р.С. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 2. С. 248.  
[Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Latypov R.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 2. P. 237.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622020073>  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22020076>
24. Pang S., Su Y., Yang G. et al. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 17. P. 21902.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.301>
25. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr.* 1976. V. 32. P. 751.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
26. Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G. et al. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 15201.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.15201>
27. Itoh M., Hashimoto J., Yamaguchi S. et al. // *Physica B.* 2000. V. 281–282. P. 510.
28. Taskin A., Lavrov A. // *Phys. Rev.* 2006. V. 73. P. 1211101.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.121101>
29. Момм Н., Дэвис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах.* М.: Мир, 1982. 368 с.
30. Snyder G.J., Snyder A.H., Wood M. et al. // *Adv. Mater.* 2020. V. 35. P. 2001537.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202001537>
31. Пальгеев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. *Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств.* М.: Наука, 1990. 197 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.6.076.328.3:546.774:546.776

## КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА

© 2022 г. З. А. Фаттахова<sup>а</sup>, Г. С. Захарова<sup>а, \*</sup><sup>а</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 09.07.2022 г.

Принята к публикации 19.07.2022 г.

Изучены условия формирования композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  и  $\text{MoO}_3/\text{C}$ , полученных гидротермальной обработкой реакционной смеси пероксомолибденовой и винной кислот с последующим отжигом в инертной атмосфере. Определен фазовый состав, кристаллическая структура, морфология, термическая стабильность и текстурные характеристики синтезированных соединений. Ключевым параметром, определяющим состав, структуру, текстурные и термические свойства композитов, является молярное соотношение исходных компонентов реакционной массы. Предложен механизм формирования композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  и  $\text{MoO}_3/\text{C}$ . Показана возможность их использования в качестве активного материала твердофазных ионоселективных электродов для определения концентрации ионов калия в растворе. Электроды на основе нанокompозита  $\text{MoO}_2/\text{C}$  стабильны в работе и проявляют калийную функцию в интервале  $1 \leq \text{pC}_{\text{K}^+} \leq 5$  при кислотности рабочих растворов  $5 \leq \text{pH} \leq 6$  с угловым коэффициентом, равным  $\sim 54 \text{ мВ/рC}_{\text{K}^+}$ . Определены коэффициенты селективности электродов в ряду одно- и двухзарядных катионов.

**Ключевые слова:** композит, оксид молибдена, углерод, винная кислота, гидротермальный синтез, ионоселективные свойства

**DOI:** 10.31857/S0044457X22600864

## ВВЕДЕНИЕ

Оксиды молибдена  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  широко исследуются как электродные материалы литиевых источников тока [1, 2], суперконденсаторов [3], в качестве фотокатализаторов [4, 5], датчиков влажности [6], газосенсорных материалов [7], ионоселективных материалов для определения концентрации ионов щелочных и щелочноземельных металлов в растворе [9, 10]. Известно, что использование оксидов в наноразмерном состоянии, а также композитов на их основе позволяет существенно улучшить физико-химические свойства соединений, определяющих их практическую значимость. Например, анодный материал литиевых источников тока на основе  $\text{MoO}_3$  с морфологией частиц, подобной наноремням, демонстрирует разрядную емкость 632 мАч/г при плотности тока 100 мА/г после 50 циклов заряда/разряда с кулоновской эффективностью 73%, в то время как использование нанокompозита  $\text{MoO}_3/\text{C}$  позволяет получить разрядную емкость до 1000 мАч/г при плотности тока 100 мА/г с кулоновской эффективностью 98% [11]. Улучшенные энергонакопительные характеристики проявляет и композит  $\text{MoO}_2/\text{оксид графена}$  по сравнению с микро- и наноразмерным  $\text{MoO}_2$ . Так,

удельная емкость композита составляет 615 Ф/г, что примерно в два раза превышает аналогичное значение для чистого  $\text{MoO}_2$  (300 Ф/г) [12]. Поэтому актуальной задачей является создание нанокompозитов на основе оксидной матрицы с углеродом, обеспечивающей значительное улучшение электрохимического поведения системы (увеличение проводимости, транспортных свойств, улучшение межфазного контакта и структурной стабильности материала).

Существует несколько подходов, позволяющих вводить углерод в состав композита. Первый подход предусматривает введение углерода как самостоятельного соединения. К таким источникам углерода можно отнести активированный уголь [13], углеродные нанотрубки [14, 15], оксид графена [16, 17]. Недостатком указанного способа введения углеродсодержащих компонентов является необходимость проведения активации их поверхности. Использование в качестве источника углерода соединений, которые легко карбонизируются в процессе синтеза композита и обеспечивают равномерное формирование оксидной и углеродной составляющих композита, характерно для второго подхода в синтезе композитов. В этом случае роль источника углерода могут выполнять

различные органические соединения, такие как спирты (этиленгликоль [18, 19], этанол [20]), кислоты (аскорбиновая кислота [21], щавелевая кислота [22], яблочная кислота [23]), амины (допамин [24]), сахараиды (глюкоза [25–27], сахароза [28]) и т.д.

Ранее для синтеза нанокомпозита  $\text{MoO}_2/\text{C}$  золь-гель методом нами было предложено использовать в качестве хелатообразующего реагента винную кислоту, выполняющую дополнительную функцию источника углерода [29]. В настоящей работе представлены результаты гидротермального синтеза композитов на основе оксидов молибдена в присутствии винной кислоты. Дополнительно изучены морфология, текстурные характеристики, термическая стабильность и ионоселективные свойства полученных соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали порошок металлического молибдена (99.9 мас. % Mo), 30%-ный раствор пероксида водорода марки “ос. ч.” и винную кислоту  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  марки “ос. ч.”. Получение композитов на основе оксидов молибдена проводили в две стадии. На первой стадии порошок молибдена растворяли при охлаждении ( $5\text{--}10^\circ\text{C}$ ) в  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием желтого раствора пероксомолибденовой кислоты  $\text{H}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_x$  ( $x = 2\text{--}4$ ). К полученному раствору при перемешивании добавляли  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  в молярном соотношении  $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : (0.25\text{--}2)$ . Реакционную смесь помещали в автоклав, нагревали до  $160^\circ\text{C}$ , выдерживая в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Полученные осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Продукты гидротермальной реакции, используемые в дальнейшем в качестве прекурсоров, обозначали как  $\text{MoO}_n\text{-X}$ , где X – мольное содержание винной кислоты в реакционной массе, а  $n = 2$  или 3 в зависимости от фазового состава. Следует отметить, что при гидротермальной обработке реакционной смеси в молярном соотношении  $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : (0.85\text{--}1)$  осадок не формируется. Поэтому реакционный раствор после завершения гидротермальной реакции упаривали до получения твердого остатка. На второй стадии прекурсоры  $\text{MoO}_n\text{-X}$  подвергали прокаливанию в токе азота со скоростью 5 град/мин при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Полученные образцы обозначали как  $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Морфологию порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6390 LA. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One B (Perkin–Elmer). Спектры комбинаци-

онного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре in Via Reflex (Renishaw) с использованием твердотельного лазера RL532-08 с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт. Для понижения поглощения лазерного излучения образцом, приводящего к его нагреву и изменению структуры, мощность лазера уменьшали до 1%. Термический анализ выполняли на анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403, при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха (ТГ–ДСК–МС). Текстурные характеристики (удельную площадь поверхности, пористость) композитов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics).

Ионоселективные свойства синтезированных соединений изучали согласно методике [30]. Измерение потенциала проводили иономером И-130.2М в режиме вольтметра с точностью  $\pm 1$  мВ. Для определения коэффициентов селективности использовали метод непрерывных растворов [31].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, состав осадков гидротермальной обработки реакционной массы определяется молярным соотношением исходных компонентов (рис. 1а). При молярном соотношении реагентов  $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : 0.25$  формируется однофазный продукт на основе орторомбической модификации триоксида молибдена  $\alpha\text{-MoO}_3$ . Увеличение молярного соотношения  $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : 0.5$  сопровождается образованием наряду с фазой  $\alpha\text{-MoO}_3$  примеси  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ . При  $X = 0.85$  в качестве основной фазы фиксируется моноклинная модификация  $\text{MoO}_2$  с примесью  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ . Дальнейшее повышение молярного соотношения исходных компонентов ( $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : (1.0\text{--}2.0)$ ) приводит к формированию однофазного  $\text{MoO}_2$ . Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов оксидов молибдена и текстурные характеристики соответствующих прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$  представлены в табл. S1. Термолиз прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$  в атмосфере азота приводит к формированию композитов, фазовый состав которых также определяется молярным соотношением исходных реагентов, т.е. исходным содержанием винной кислоты в реакционной массе (рис. 1б). При  $X = 0.25$  образуется композит на основе  $\alpha\text{-MoO}_3$ . При  $X = 0.5$  наряду с основной фазой  $\text{MoO}_3$  появляется примесь  $\text{MoO}_2$ . Образование композитов на основе моноклинной фазы  $\text{MoO}_2$  наблюдается при  $X \geq 0.85$ . В табл. 1 представлены параметры элементарной ячейки оксидов молибдена для синтезированных композитов. С использованием уравнения Шеррера [32] был рассчитан средний размер кристаллитов  $\text{MoO}_3$ ,

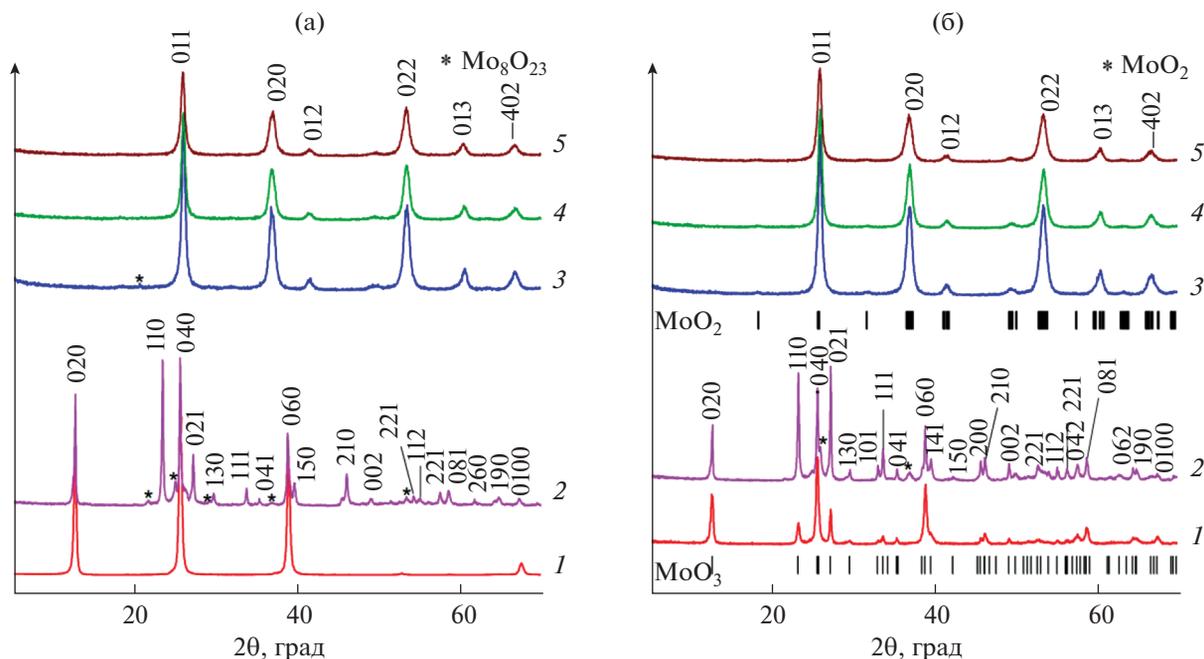


Рис. 1. Дифрактограммы прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$  (а), композитов  $\text{MoO}_n/\text{C-X}$  (б), где  $X = 0.25$  (1), 0.5 (2), 0.85 (3), 1 (4), 2 (5), и позиции брегговских пиков  $\text{MoO}_2$  (ICDD 72-4534) и  $\text{MoO}_3$  (ICDD 5-0508).

$\text{MoO}_2$  соответствующих композитов  $\text{MoO}_n/\text{C-X}$ . Установлено, что средний размер кристаллитов композитов на основе  $\text{MoO}_3$  значительно выше по сравнению с  $\text{MoO}_2$ , значение которого практически не зависит от содержания винной кислоты в реакционном растворе (табл. 1).

По данным СЭМ, композит  $\text{MoO}_3/\text{C-0.25}$  состоит из частиц с морфологией, подобной ремням, образующих отдельные пучки (рис. 2а). Ширина ремней составляет 130–380 нм, длина – несколько мкм. Композиты на основе  $\text{MoO}_2$ , независимо от содержания винной кислоты в реакционной массе, сформированы сильно агломерированными частицами неправильной формы размером несколько мкм, состоящими из наночастиц диаметром ~50–60 нм (рис. 2б, рис. S1). Оче-

видно, что композитный материал на основе  $\text{MoO}_2$  можно классифицировать как наноккомпозит.

Формирование композитов на основе оксидов молибдена детально изучено методами ИК- и КР-спектроскопии. ИК-спектры синтезированных композитов представлены на рис. 3а. В ИК-спектре композита  $\text{MoO}_3/\text{C}$  присутствуют пять характерных пиков, соответствующих валентным колебаниям молибден-кислородных связей оксида  $\text{MoO}_3$  [33, 34]. Валентное колебание кратной связи  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  оксида  $\text{MoO}_3$  проявляется в виде интенсивной полосы при  $992\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания мостиковых связей  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$  наблюдаются при  $890$  и  $819\text{ см}^{-1}$ . Поглощение ИК-излучения при  $567$  и  $487\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связей  $\text{OMo}_3$ . В ИК-спектрах композитов  $\text{MoO}_2/\text{C-X}$

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов оксидов молибдена, текстурные характеристики и содержание углерода в композитах  $\text{MoO}_3/\text{C-0.25}$ ,  $\text{MoO}_2/\text{C-(0.85-2)}$

Композит	Параметры элементарной ячейки					$D_{\text{ср}}$ , нм	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$D_{\text{пор}}$ , нм	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	С, вес. %
	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град	$V$ , Å <sup>3</sup>					
$\text{MoO}_3/\text{C-0.25}$	3.986(9)	13.859(6)	3.694(2)	–	204.1(3)	23	3	85	0.05	–
$\text{MoO}_2/\text{C-0.85}$	5.607(7)	4.824(9)	5.628(6)	120.69(5)	130.9(5)	12	49	8	0.11	10.6
$\text{MoO}_2/\text{C-1}$	5.603(9)	4.839(5)	5.628(0)	120.69(5)	130.7(2)	12	56	6	0.11	10.6
$\text{MoO}_2/\text{C-2}$	5.610(2)	4.813(5)	5.613(7)	120.48(2)	130.6(5)	10	72	8	0.16	9.7
$\text{MoO}_3$ (ICDD 5-0508)	3.962	13.858	3.697	–	202.99	–	–	–	–	–
$\text{MoO}_2$ (ICDD 72-4534)	5.6109	4.8562	5.6285	120.95	131.53	–	–	–	–	–

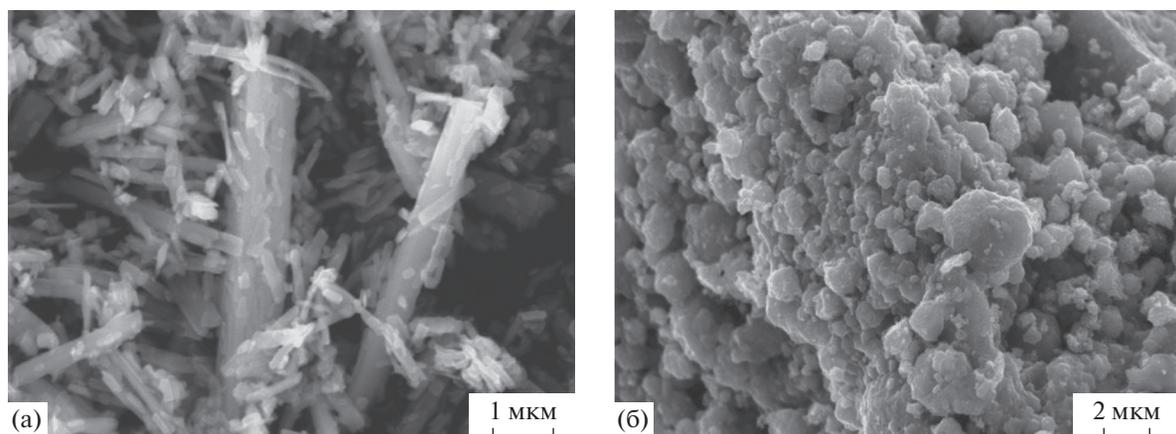


Рис. 2. СЭМ-изображения композитов  $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$  (а) и  $\text{MoO}_3/\text{C}-2$  (б).

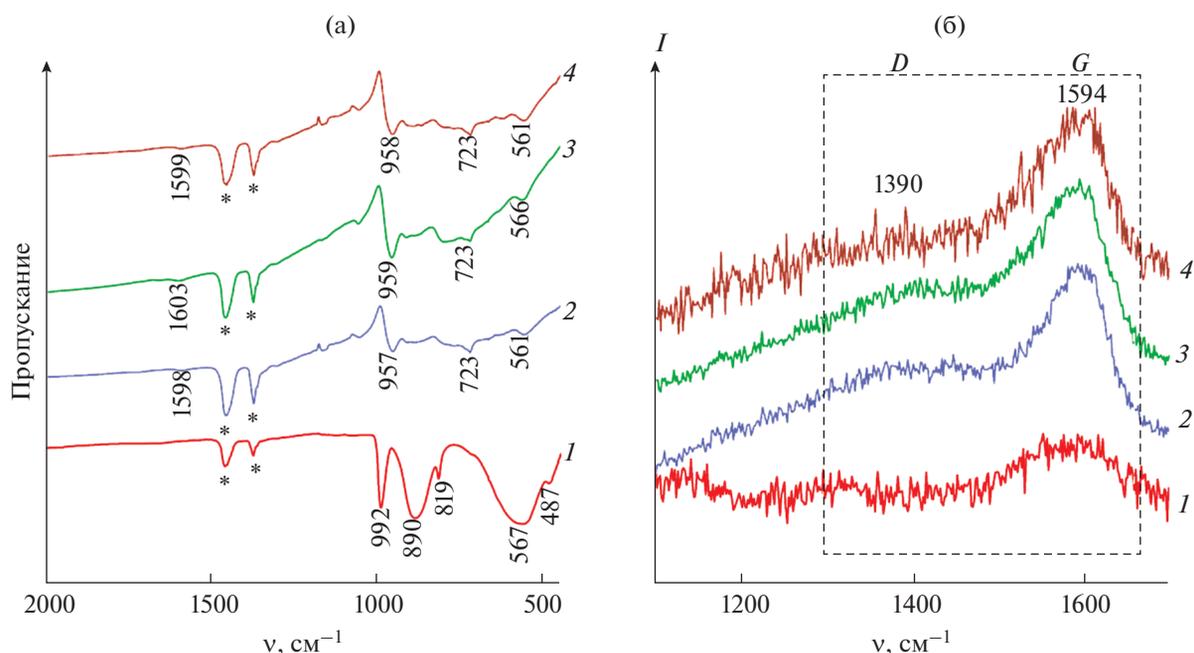


Рис. 3. ИК- (а) и КР-спектры (б) композитов  $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$  (1),  $\text{MoO}_3/\text{C}-0.85$  (2),  $\text{MoO}_3/\text{C}-1$  (3),  $\text{MoO}_3/\text{C}-2$  (4). Полосы вазелинового масла обозначены символом \*.

при  $957\text{--}959\text{ см}^{-1}$  фиксируются валентные колебания связей  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  оксида  $\text{MoO}_2$ , колебания мостиковых связей  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$  проявляются в интервале  $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$  [35]. Кроме того, в композитах  $\text{MoO}_3/\text{C}-0.85$ ,  $\text{MoO}_3/\text{C}-1$  и  $\text{MoO}_3/\text{C}-2$  наблюдаются малоинтенсивные полосы при  $1598\text{--}1603\text{ см}^{-1}$ , характерные для деформационных колебаний адсорбированных молекул воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  [36].

Наличие углерода в композитах  $\text{MoO}_3/\text{C}$  и  $\text{MoO}_2/\text{C}$  подтверждено методом КР-спектроскопии (рис. 3б). Стоит отметить, что в спектрах прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$  очевидного присутствия полос,

описывающих колебания атомов углерода, не наблюдается (рис. S2). Это указывает на то, что карбонизация пировиноградной кислоты, образующейся в процессе гидротермального разложения винной кислоты с формированием аморфного углерода, протекает только в процессе отжига прекурсора  $\text{MoO}_n\text{-X}$  в инертной атмосфере. Подобное явление отмечали при синтезе композита на основе  $\text{MoO}_2$  с использованием в качестве источника углерода глюкозы [37]. В КР-спектрах  $\text{MoO}_n/\text{C-X}$  в интервале частот  $1100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  наблюдаются типичные полосы для углеродных материалов [38]. При  $1390\text{ см}^{-1}$  проявляется D-поло-

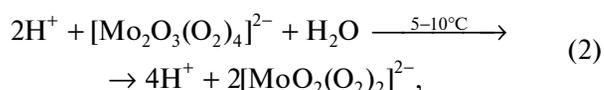
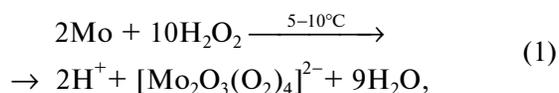
са, обусловленная колебаниями связей C—C с  $sp^3$ -типом гибридизации и отражающая степень структурного беспорядка углеродсодержащей компоненты. G-полоса, свидетельствующая о наличии в композитах графитоподобного углерода и характеризующая колебания атомов углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации, фиксируется при  $1594\text{ см}^{-1}$ . Отношение интенсивностей D- и G-полос ( $I_D/I_G$ ) использовали для вычисления степени упорядоченности углеродной компоненты композитов. Для  $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ ,  $\text{MoO}_2/\text{C}-0.85$ ,  $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ ,  $\text{MoO}_2/\text{C}-2$  величина  $I_D/I_G$  равна 0.33, 0.69, 0.70, 0.74 соответственно. Увеличение показателя  $I_D/I_G$  с ростом содержания винной кислоты в реакционной массе указывает на образование дефектов и увеличение беспорядка в углеродной составляющей композитов  $\text{MoO}_n/\text{C}-X$ . Полученные данные хорошо согласуются с результатами РФА, свидетельствующими об уменьшении степени кристалличности композитов  $\text{MoO}_n/\text{C}-X$  с ростом содержания винной кислоты в реакционной массе.

ТГ-ДСК-МС-анализ использовали для исследования термической стабильности композитов  $\text{MoO}_n/\text{C}-X$  на воздухе, а также для количественного определения содержания углерода в составе композита (рис. 4). При термическом разложении композита  $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$  наблюдается убыль массы 0.4 вес. %. Процесс описывается сложным эндоэффектом, сопровождающим дегидратацию образца, и широким экзоэффектом с максимумами при  $250$  и  $352^\circ\text{C}$ . Указанный экзоэффект обусловлен окислением углеродной составляющей композита, что подтверждается появлением слабого пика на МС-кривой (зависимость ионного тока от температуры), соответствующего молекулярному иону  $\text{CO}_2^+$  с  $m/z = 44$  а. е. м. Следует отметить, что количественно определить содержание углерода в композите  $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$  не представлялось возможным, так как на плавно изменяющейся ТГ-кривой сложно выделить участки, отвечающие раздельному удалению воды и углерода. Термолиз нанокompозитов  $\text{MoO}_2/\text{C}-X$  ( $X \geq 0.85$ ) протекает в несколько стадий. Согласно ТГ-кривым композитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , наблюдаемую убыль массы (3.6–4.0%) при температуре  $20\text{--}220^\circ\text{C}$  следует отнести к удалению адсорбционной воды. Процесс сопровождается слабым эндоэффектом при температуре  $58\text{--}96^\circ\text{C}$ . Присутствие адсорбционной воды в  $\text{MoO}_2/\text{C}$  (0.85–2) подтверждается данными ИК-спектроскопии. Дальнейшее нагревание нанокompозитов  $\text{MoO}_2/\text{C}$  сопровождается увеличением массы (3.9–5.5 вес. %) и сильным экзотермическим эффектом с максимумом при  $315\text{--}326^\circ\text{C}$ . При этом происходит одновременное окисление углеродной составляющей композита до  $\text{CO}_2$  и оксида

$\text{MoO}_2$  до  $\text{MoO}_3$ . Регистрируемый пик выделения молекулярного иона  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z = 44$  а. е. м.) на кривой МС подтверждает наличие углерода в синтезированных соединениях. Сложная его форма, по-видимому, отражает особенности формирования композита с различным содержанием углерода в зависимости от содержания винной кислоты в реакционной массе. Формирование композита протекает согласно процессу созревания Оствальда (Ostwald-ripening process), включающему растворение термодинамически нестабильных мелких частиц  $\text{MoO}_2$ , с последующей их рекристаллизацией на углеродной поверхности композита с образованием более крупных частиц [39]. Возможно, при этом происходит неоднородное распределение углерода в оксидной матрице композита. Анализ результатов термогравиметрии позволил оценить содержание углерода в нанокompозитах на основе диоксида молибдена, которое составляет 10.6, 10.6 и 9.7 вес. % для  $\text{MoO}_2/\text{C}-0.85$ ,  $\text{MoO}_2/\text{C}-1$  и  $\text{MoO}_2/\text{C}-2$  соответственно.

Результаты исследования текстурных характеристик композитов  $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$  и  $\text{MoO}_2/\text{C}-X$  ( $X \geq 0.85$ ) представлены на рис. 5. Согласно классификации ИЮПАК [40], полученные изотермы сорбции порошков  $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$  и  $\text{MoO}_2/\text{C}-X$  относятся к IV типу, характерному для мезопористых материалов с петлей гистерезиса Н3 и Н4 соответственно. Гистерезис типа Н3 характерен для образцов, состоящих из плоскопараллельных частиц и имеющих щелевидные поры. Петля Н4 ассоциируется с наличием в соединении пор клиновидной формы. Установлено, что текстурные характеристики композитов  $\text{MoO}_n/\text{C}-X$  зависят от содержания винной кислоты в реакционной массе (табл. 1). С увеличением содержания винной кислоты в реакционной массе наблюдается увеличение удельной площади поверхности образцов и объема пор  $\text{MoO}_n/\text{C}-X$  ( $S_{\text{БЭТ}}$  и  $V_{\text{пор}}$ ). Широкое распределение пор по размерам для композита  $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$  свидетельствует о наличии в его структуре мезо- и макропор. Для композитов на основе  $\text{MoO}_2$  наблюдается мономодальное распределение пор с преобладанием мезопор размером 6–8 нм.

Согласно результатам комплексных исследований, предложен возможный механизм формирования композитов на основе оксидов молибдена ( $\text{MoO}_3/\text{C}$ ,  $\text{MoO}_2/\text{C}$ ):



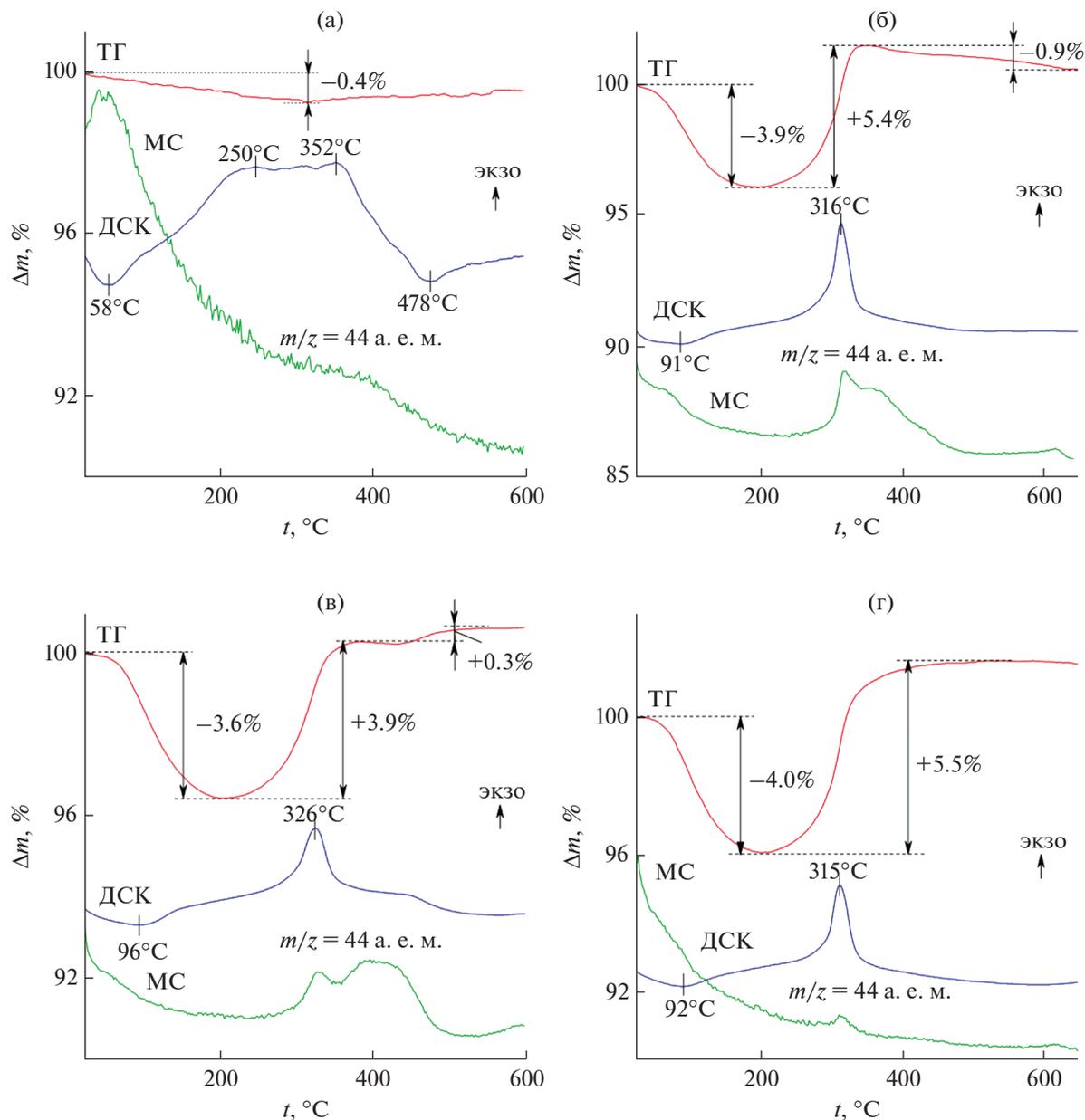
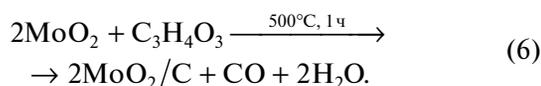
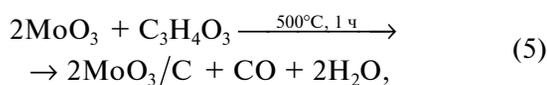
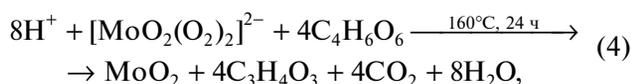
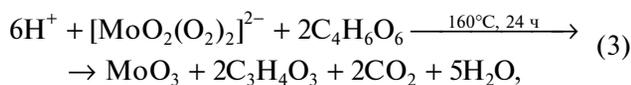


Рис. 4. Кривые ТГ-ДСК-МС композитов MoO<sub>3</sub>/C-0.25 (а), MoO<sub>2</sub>/C-0.85 (б), MoO<sub>2</sub>/C-1 (в) и MoO<sub>2</sub>/C-2 (г).



Первоначально растворением порошка металлического молибдена в H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> получают раствор пероксомолибденовой кислоты согласно реакциям (1), (2) [27]. Затем реакционную массу, представляющую собой смесь пероксомолибденовой и винной кислот, подвергают гидротермальной обработке. При низкой концентрации винной кислоты в реакционной смеси формируется MoO<sub>3</sub> (реакция (3)). Увеличение содержания винной кислоты в реакционном растворе приводит к восстановлению Mo<sup>6+</sup> до Mo<sup>4+</sup> с образованием MoO<sub>2</sub> (реакция (4)). Процесс сопровождается окислением винной кис-

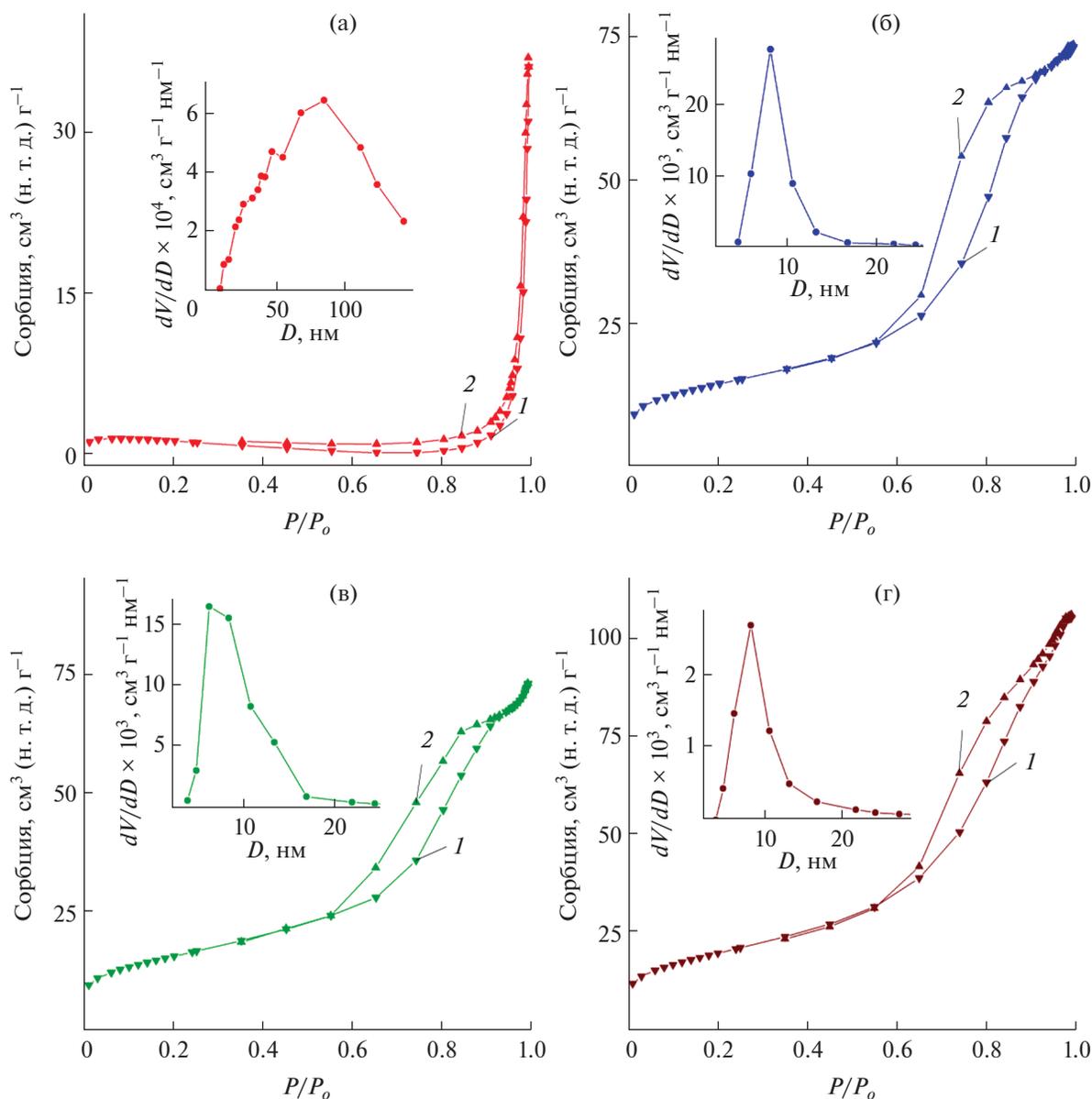


Рис. 5. Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки) композитов MoO<sub>3</sub>/C-0.25 (а), MoO<sub>2</sub>/C-0.85 (б), MoO<sub>2</sub>/C-1 (в), MoO<sub>2</sub>/C-2 (г).

лоты C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> до пировиноградной кислоты C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> [41]. Углеродная компонента композитов MoO<sub>3</sub>/C, MoO<sub>2</sub>/C образуется за счет разложения пировиноградной кислоты при прокаливании промежуточных продуктов (прекурсоров) в токе азота (реакции (5), (6)). Следует отметить, что винная кислота в процессе синтеза выступает в качестве многофункционального компонента – мягкого восстановителя и источника углерода. Равномерное распределение оксидной и углеродной составляющих композитов обеспечивается проведением реакции в условиях жидкофазного взаимодействия исходных реагентов.

Нанокompозит MoO<sub>2</sub>/C-2, отличающийся высоким значением удельной поверхности и объемом пор, исследовали в качестве электродно-активного вещества для определения концентрации ионов калия в растворе. Для сравнения была также изучена электродная функция оксида MoO<sub>2</sub>-2. Установлено, что в интервале  $5 \leq \text{pH} \leq 6$  электроды на основе MoO<sub>2</sub>-2 и MoO<sub>2</sub>/C-2 практически не реагируют на изменение концентрации ионов водорода (рис. S3). Поэтому поведение катионной функции электродного материала изучали при pH 6 (рис. ба). Электроды на основе MoO<sub>2</sub>-2 и MoO<sub>2</sub>/C-2 реагируют на изменение концентра-

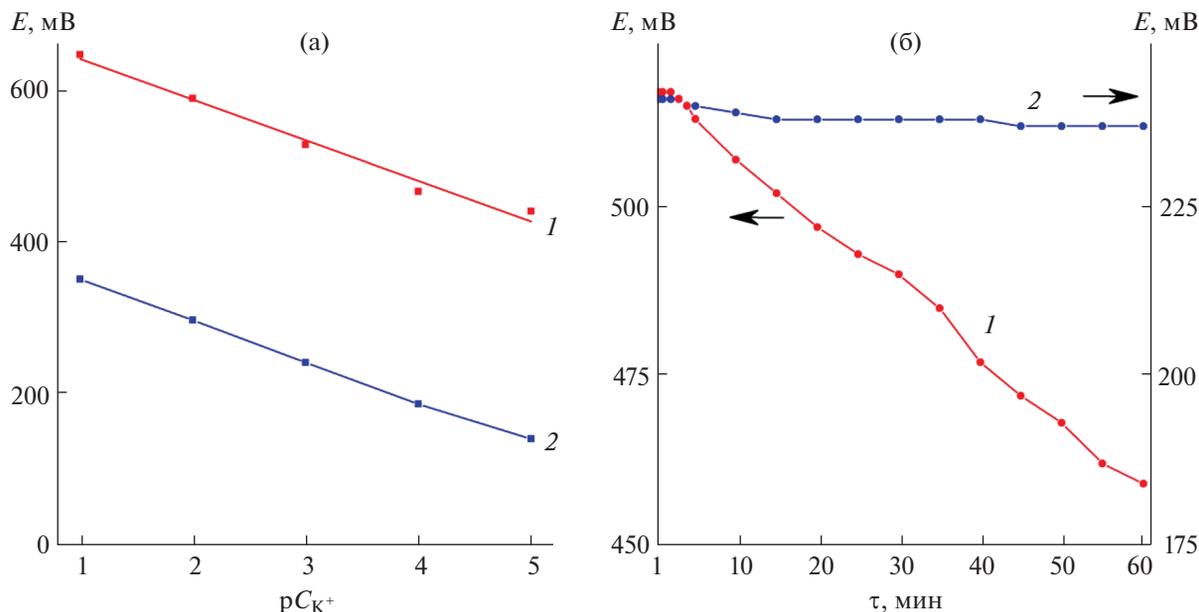
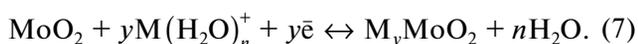


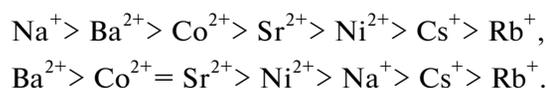
Рис. 6. Зависимости потенциала электродов на основе  $\text{MoO}_2$ -2 (1) и  $\text{MoO}_2/\text{C}$ -2 (2) от концентрации ионов калия в растворе (а) и от времени выдержки в  $10^{-3}$  М растворе хлорида калия (б).

ции ионов калия в интервале  $1 \leq pC_{K^+} \leq 5$  с практически одинаковым значением углового коэффициента, равным 54, 53 мВ/ $pC_{K^+}$  соответственно. Относительно низкий угловой коэффициент калибровочной кривой ионоселективных мембран на основе  $\text{MoO}_2$ -2 и  $\text{MoO}_2/\text{C}$ -2 по сравнению с композитом  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , полученным в присутствии глюкозы, связан, по-видимому, с невысоким значением удельной поверхности синтезированных композитов [42]. Образование твердого раствора описывает потенциалобразующую реакцию электродной функции композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$ -2:



Время установления постоянного значения потенциала не зависит от состава электрода и составляет 0.5–1 мин. Однако с течением времени для электрода на основе  $\text{MoO}_2$ -2 наблюдается монотонный спад потенциала (рис. 6б). При этом для электрода  $\text{MoO}_2/\text{C}$ -2 характерно изменение потенциала лишь в пределах погрешности измерений. Нами установлено, что стабильность электродно-активного материала на основе оксидов молибдена зависит от содержания углерода. Углерод, входящий в состав композита  $\text{MoO}_2/\text{C}$ , создает буферный слой, предотвращающий структурные изменения молибден-оксидной матрицы при потенциометрических измерениях, обеспечивая высокую электропроводность системы за счет образования проводящей сетки сопряженных связей.

Для установления влияния посторонних ионов на  $K^+$ -функцию электродов были определены значения потенциометрических коэффициентов селективности ( $K_{K^+/\text{M}^{n+}}$ ) в присутствии мешающих катионов (табл. S2). Мешающие катионы по степени их влияния на работу электродов на основе  $\text{MoO}_2$ -2 и  $\text{MoO}_2/\text{C}$ -2 можно соответственно расположить в следующей последовательности:



Электроды на основе  $\text{MoO}_2$ -2 и  $\text{MoO}_2/\text{C}$ -2 селективны к ионам калия в присутствии однозарядных катионов и умеренно селективны к двухвалентным катионам. Следует отметить, что  $K^+$ -селективность электродного материала на основе  $\text{MoO}_2/\text{C}$ -2 в присутствии двухзарядных катионов значительно выше по сравнению с электродом, изготовленным из  $\text{MoO}_2$ -2. Такое различие обусловлено структурными особенностями молибден-оксидной матрицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в гидротермальных условиях получены композиты  $\text{MoO}_3/\text{C}$  и  $\text{MoO}_2/\text{C}$  с использованием винной кислоты, выполняющей одновременно роль восстановителя и источника углерода. Установлено, что термическое поведение, текстурные характеристики (площадь удельной поверхности, объем пор), содержание углерода в

композитах зависят от молярного соотношения исходных компонентов в реакционной массе. Исследование ионоселективных свойств  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_2/\text{C}$  показало возможность их использования в качестве активного материала твердофазных ионоселективных электродов. Электроды на основе  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_2/\text{C}$  проявляют калийную функцию в интервале  $1 \leq pC_{K^+} \leq 5$  с угловым коэффициентом, близким к теоретическому. Показано, что стабильность электродно-активного материала обеспечивается наличием углерода в его составе.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН АААА-А19-119031890025-9. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП “САОС”).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600864>

Таблица S1. Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов оксидов молибдена и текстурные характеристики соответствующих прекурсоров  $\text{MoO}_n\text{-X}$ .

Таблица S2. Коэффициенты селективности ионоселективного электрода на основе композитов  $\text{MoO}_2\text{-2}$  и  $\text{MoO}_2/\text{C-2}$ .

Рис. S1. СЭМ-изображения композитов  $\text{MoO}_2/\text{C-0.85}$ ,  $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ .

Рис. S2. КР-спектры прекурсоров  $\text{MoO}_3\text{-0.25}$ ,  $\text{MoO}_2\text{-1}$ ,  $\text{MoO}_2\text{-2}$ .

Рис. S3. Зависимость потенциала электродов на основе  $\text{MoO}_2\text{-2}$  и  $\text{MoO}_2/\text{C-2}$  от pH.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramana C.V., Mauger A., Julien C.M.* // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2021. V. 67. № 3. P. 100533. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2021.100533>
2. *Zakharova G.S., Schmidt C., Ottmann A. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. № 5. P. 3651. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4073-1>
3. *Ou P., Zhou Q., Li J. et al.* // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 095044. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2e49>
4. *Xi Q., Liu J., Wu Z. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 480. P. 427. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.009>
5. *Tahmasebi N., Khalildashti M.* // Korean J. Chem. Eng. 2020. V. 37. № 3. P. 448. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0469-6>
6. *Khandare L., Terdale S.S., Late D.J.* // Adv. Device Mater. 2016. V. 2. № 2. P. 15. <https://doi.org/10.1080/20550308.2016.1221605>
7. *Malik R., Joshi N., Tomer V.K.* // Mater. Adv. 2021. V. 2. № 13. P. 4190. <https://doi.org/10.1039/D1MA00374G>
8. *Hu H., Xu J., Deng C. et al.* // Mater. Res. Bull. 2014. V. 51. P. 402. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.056>
9. *Zeng X., Qin W.* // Anal. Chim. Acta. 2017. V. 982. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.05.032>
10. *Chai D., Hu J., Li C. et al.* // Mater. Lett. 2021. V. 228. P. 129368. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129368>
11. *Xia Q., Zhao H., Du Z. et al.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 180. P. 947. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.042>
12. *Kim H.-S., Cook J.B., Tolbert S.H. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 5. P. A5083. <https://doi.org/10.1149/2.0141505jes>
13. *Sugimoto W., Ohnuma T., Murakami Y. et al.* // Electrochem. Solid. State Lett. 2001. V. 4. № 9. P. A145. <https://doi.org/10.1149/1.1388995>
14. *Li L., Sui H., Zhao K. et al.* // Electrochim. Acta. 2018. V. 259. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.171>
15. *Al-Namshah K.S., Mohamed R.M.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6914. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.187>
16. *Nagaraju P., Arivanandhan M., Alsalmeh A. et al.* // RSC Adv. 2020. V. 10. № 38. P. 22836. <https://doi.org/10.1039/C9RA10873D>
17. *Chu Y., Xi B., Xiong S.* // Chin. Chem. Lett. 2021. V. 32. № 6. P. 1983. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.10.024>
18. *Liu Y., Zhang H., Ouyang P. et al.* // Mater. Res. Bull. 2014. V. 50. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.024>
19. *Li X., Xiao Q., Gao Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 723. P. 1113. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.274>
20. *Zeng L., Huang X., Chen X. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 107. P. 105558. <https://doi.org/10.1039/C6RA22792A>
21. *Liu X., Wu D., Ji W. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 3. P. 968. <https://doi.org/10.1039/C4TA04373A>
22. *Фаттахова З.А., Вовкомруб Э.Г., Захарова Г.С.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 41. [*Fattakhova Z.A., Zakharova G.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S0036023621010022>]

23. *Hassan M.F., Gou Z.P., Chen Z. et al.* // *J. Power Sources*. V. 195. P. 2372.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.065>
24. *Zhang P., Zou L., Hu H. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 250. P. 219.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.066>
25. *Jiang J., Yang W., Wang H. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 240. P. 379.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.103>
26. *Liu X., Ji W., Liang J. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. № 38. P. 20570.  
<https://doi.org/10.1039/C4CP02960G>
27. *Фаттахова З.А., Захарова Г.С.* // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 4. С. 458. [*Fattakhova Z.A., Zakharova G.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 480.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040051>]
28. *Xia Q., Zhao H., Du Z. et al.* // *J. Power Sources*. 2013. V. 226. № 107.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.080>
29. *Zakharova G.S., Singer L., Fattakhova Z.A. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 863. P. 158353.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158353>
30. *Подвальная Н.В., Захарова Г.С.* // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 7. С. 880. [*Podval'naya N.V., Zakharova G.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 7. P. 967.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070153>]
31. *Окунев М.С., Хитрова Н.В., Корниенко О.И.* // *Журн. аналит. химии*. 1982. Т. 37. № 1. С. 5.
32. *Patterson A.L.* // *Phys. Rev.* 1939. V. 56. № 10. P. 978.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
33. *Nazri G.-A., Julien C.* // *Solid State Ion.* 1992. V. 53–56. P. 376.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90403-C](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90403-C)
34. *Seguin L., Figlarz M., Cavagnat R. et al.* // *Spectrochim. Acta*. 1995. Part A. V. 51. № 8. P. 1323.  
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(94\)00247-9](https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)00247-9)
35. *Taghipour E., Tahmasebi N.* // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 26. P. 102012.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102012>
36. *Макаatkун В.Н.* *Химия неорганических гидратов*. Мн.: Наука и техника, 1985. 246 с.
37. *Wang X., Liu Y., Zeng J. et al.* // *Ionics*. 2019. V. 25. P. 437.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-018-2765-2>
38. *Ferrari A.C., Robertson J.* // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 61. № 20. P. 14095.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
39. *Tang S., Yang L., Liu J. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 102. P. 277.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.039>
40. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603.  
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
41. *Chattaway F.D., Ray F.E.* // *J. Chem. Soc., Trans.* 1921. V. 119. P. 34.  
<https://doi.org/10.1039/ct9211900034>
42. *Захарова Г.С., Фаттахова З.А.* // *Журн. неорганической химии*. 2021. Т. 66. № 10. С. 1387. [*Zakharova G.S., Fattakhova Z.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 10. P. 1469.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100223>]

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.47

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ AACVD-СИНТЕЗА ТОНКИХ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ZnO  
НА ИХ МИКРОСТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ  
И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ© 2022 г. А. С. Мокрушин<sup>a, \*</sup>, Ю. М. Горбань<sup>a, b</sup>, И. А. Нагорнов<sup>a</sup>,  
Н. П. Симоненко<sup>a</sup>, Е. П. Симоненко<sup>a</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: artyom.nano@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

С целью разработки эффективного метода создания селективных газочувствительных пленок на основе полупроводниковых оксидов металлов изучено влияние параметров синтеза при аэрозольном напылении из газовой фазы высокодисперсного ZnO на его микроструктурные характеристики. Показано, что при увеличении рабочей температуры от 350 до 450°C происходит изменение формы наночастиц со сферической на стержневидную, изменяется также сплошность покрытий. Изучены оптические свойства полученных пленок, ширина запрещенной зоны рассчитана двумя способами, исследованы их хеморезистивные газочувствительные свойства. Наибольшая чувствительность зафиксирована при температуре детектирования 300°C к ацетону и этанолу.

*Ключевые слова:* оксид цинка, тонкие пленки, AACVD, газовый сенсор, этанол, ацетон

DOI: 10.31857/S0044457X22601250

## ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является одним из наиболее функциональных полупроводниковых оксидов металлов, а его тонкие пленки вызывают большой интерес благодаря уникальному набору физико-химических свойств (высокая поглощающая способность ультрафиолета (УФ), хорошая электропроводность, оптическая прозрачность и низкая токсичность) [1]. Широкая вариация синтетических подходов позволяет получать тонкие пленки ZnO на различных типах подложек: на стекле или кварце для оптических областей применения, кремнии и керамике для микроэлектроники, а также на гибких подложках для носимой электроники [2]. Тонкие пленки ZnO находят широкое применение в фотодетекторах, солнечных элементах и тонкопленочных транзисторах (ТФТ), при производстве плоских дисплеев и фототальваники [3]. Оксид цинка используется в качестве хеморезистивного рецепторного материала для газовых сенсоров благодаря своей химической и термомеханической стабильности, а также улучшенным газочувствительным свойствам [4, 5].

Процессы роста пленок при газофазном синтезе по-прежнему привлекают специалистов и

технологов, для этого используют теоретические и эмпирические методы, включающие моделирование молекулярной динамики или теории функционала плотности (DFT) [6]. Для получения тонких пленок ZnO применяют различные синтетические подходы: радиочастотное магнетронное распыление [7], импульсное лазерное осаждение (PLD) [8], молекулярно-лучевую эпитаксию (MBE) [9], золь-гель технологию [10], спрей-пиролиз [11], атомно-слоевое осаждение (ALD) [12] и различные виды химического газофазного осаждения (CVD) [13–15].

Одним из методов CVD является аэрозольное напыление из газовой фазы (AACVD). Этот метод получения пленок основан на атомизации жидкого раствора прекурсора в капли аэрозоля, которые впоследствии транспортируются газом-носителем в нагретую зону реактора. Прекурсор реагирует с растворителем с образованием кластеров и кристаллитов. После испарения растворителя кластеры диффундируют к подложке и адсорбируются, образуя пленку заданного химического состава [16]. AACVD имеет ряд преимуществ по сравнению с другими синтетическими методами: простота технологического оформления, высокий

стехиометрический и морфологический контроль, высокая скорость осаждения, доступность прекурсоров, а также простота масштабирования [17–19]. Широкая варьированность технологических параметров синтеза AACVD (скорость газаносителя, температура, время напыления, природа раствора прекурсора и газа носителя) позволяет получать пленки различной морфологии [6, 20], что делает метод аэрозольного газофазного осаждения эффективным для газовой сенсорики.

Наиболее распространенным материалом, получаемым методом AACVD, для MOS-газовых сенсоров является оксид вольфрама. В зависимости от легирующего компонента  $WO_3$  может использоваться для детектирования сероводорода (легируемый  $NiO$ ) [21], формальдегида (допированный платиной) [22], этанола (содержащий наночастицы оксида церия) [23], диоксида азота (декорируемый оксидом иридия) [24] и аммиака (легируемый оксидом кобальта) [25]. Менее изученным материалом, полученным методом AACVD, для хеморезистивных газовых сенсоров является оксид цинка. Его селективность при детектировании газов зависит от морфологии частиц,  $ZnO$  может быть чувствительным к  $NO_2$  (с наночастицами, образующими плотную пленку) [26], этанолу (частицы в форме пирамиды и шестигранных стержней),  $CO$  и толуолу (шестигранные стержни) [27–29].

MOS-газовые сенсоры широко используются в автомобильных и химических отраслях промышленности, для мониторинга атмосферы, а также в медицине [30]. Летучие органические соединения (VOC's) являются естественными маркерами патофизиологических механизмов в организме человека. Обычно они образуются в результате биохимических процессов или могут абсорбироваться из атмосферы Земли при приеме внутрь, вдыхании или контакте с кожей [31]. Этанол может являться биомаркером на кардиопульмональный синдром, муковисцидоз, сахарный диабет. Наличие ацетона в выдыхаемом воздухе может указывать помимо вышеперечисленных заболеваний на острый респираторный дистресс-синдром, цирроз печени, кетоз, голодание и рак легких [32, 33], который является одним из наиболее часто диагностированных злокачественных новообразований, а также одной из ведущих причин смерти во всем мире [34].

Приборы с газовыми датчиками хеморезистивного типа имеют преимущества по сравнению с традиционными аналитическими инструментами, используемыми для химических исследований: существенно меньшая стоимость, простота использования и эксплуатации, быстрое действие и высокая точность, а также широкий потенциал в миниатюризации [32]. В данной работе были получены тонкие пленки  $ZnO$  методом

AACVD, а также изучено влияние технологических параметров синтеза на микроструктурные, оптические и газочувствительные свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В процессе AACVD-синтеза использован 0.05 М раствор ацетилацетоната цинка  $[Zn(O_2C_3H_7)_2]$  в метаноле  $CH_3OH$  (ос. ч., “Химмед”). Ацетилацетонат цинка был синтезирован из шестиводного нитрата цинка  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч., “Реахим”), ацетилацетона (ч., “Экос-1”) с нейтрализацией 5%-ного раствора гидрата аммиака ( $NH_3 \cdot H_2O$ , ос. ч., “Экос-1”). Получение пленок  $ZnO$  осуществляли на установке (рис. 1), состоящей из ультразвукового генератора (Альбеда ИН-7), печи с проточной камерой и системы улавливания аэрозоля. Для поддержания постоянных условий образования аэрозоля производили проточное охлаждение водой ультразвукового генератора. Осаждение аэрозоля происходило на различные подложки (стекло, оксид алюминия и датчик из  $Al_2O_3$  с платиновыми встречно-штыревыми электродами) при температурах деструкции 350, 375, 400, 425 и 450°C. В качестве газа-носителя использовали азот (99.6%). Время осаждения составляло 30 и 60 мин. После проведения синтеза производили дополнительную термообработку покрытий для полного удаления органических соединений с поверхности пленок.

Анализ термического поведения ацетилацетоната цинка проводили с использованием совместного DSC/DTA/TG-анализатора SDT-Q600 (TAInstruments) в  $Al_2O_3$ -тиглях в токе воздуха (250 мл/мин) при температурах 20–1000°C, скорость нагрева составляла 10 град/мин. Рентгенограммы покрытий на стеклянных подложках записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне  $2\theta$  27°–38° с разрешением 0.014° при накоплении сигнала в точке в течение 2 с. Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц проводили с помощью ПО ImageJ [35]. Электронные УФ-спектры пропускания пленок  $ZnO$  на стеклянных подложках записывали с помощью UV-Vis-спектрофотометра СФ-56.

Измерения газочувствительных свойств проводили на специализированной прецизионной установке [36–39]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью трех контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 50, 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с применением тепловизора Testo 868. Полученную пленку изу-

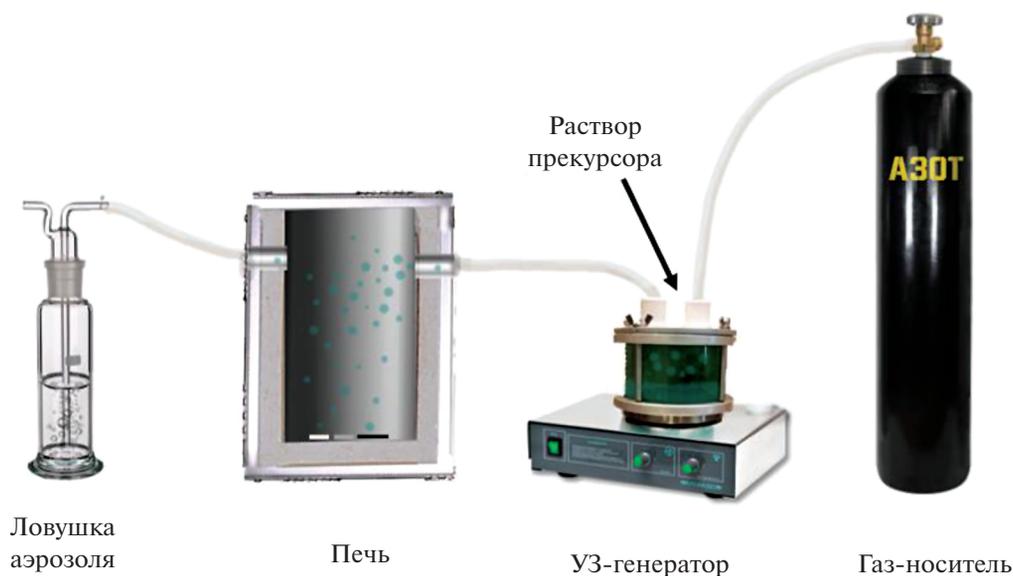


Рис. 1. Схема установки для AACVD-синтеза покрытий ZnO.

чали на чувствительность к следующим газам-аналитам:  $H_2$ , CO,  $NH_3$ , бензол, ацетон и этанол. В качестве источника анализируемых газов использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе, для построения базовой линии – синтетический воздух. Электрическое сопротивление оксидных пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм.

Отклик на  $H_2$ , CO,  $NH_3$ , бензол, ацетон и этанол вычисляли по формуле:

$$S = R_{Air} / R, \quad (1)$$

где  $R_{Air}$  – сопротивление оксидной пленки в среде синтетического воздуха;  $R$  – в среде с заданной концентрацией газа-аналита.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения термического поведения используемого прекурсора в процессе AACVD-синтеза с помощью ДСК/ТГА был проанализирован ацетилацетонат цинка в потоке воздуха (рис. 2). Установлено, что основная потеря массы (~94%) заканчивается при температуре 245°C. На ТГА-кривой видны три четко выраженных эндозффекта с минимумами при 92, 133 и 193°C, которые относятся к удалению кристаллизационной воды и дальнейшему термическому разложению хелатных лигандов ацетилацетоната цинка с образованием ZnO. Интенсивный экзозффект с максимумом при 363°C можно отнести к окислению органических фрагментов. На основании полученных данных выбраны режимы дополнительной тер-

мической обработки пленок ZnO после процесса AACVD для удаления органических остаточных фрагментов: температура 350°C, выдержка в течение 2 ч на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (рис. 3) покрытий ZnO на стеклянных подложках, полученных при разных температурах и времени напыления, был проведен в диапазоне углов  $2\theta$  27°–38°, где находятся три наиболее интенсивных рефлекса гексагональной фазы ZnO. Для всех образцов был получен характерный набор рефлексов вюрцита (PDF 01-070-8070) [29]. Наименее интенсивные пики обнаружены у образца, синтезированного при 450°C в течение 30 мин, что может быть связано с низкой площадью пленки. Для остальных образцов наиболее интенсивный рефлекс (002) наблюдался при 34.4°  $2\theta$ , что указывает на преимущественную ориентацию в направлении [001]. Вариации роста кристаллитов связаны с полярностью растворителей, поэтому высокая интенсивность рефлекса (002) может быть обусловлена использованием в процессе AACVD метанола, имеющего одну из самых высоких полярностей среди всех органических растворителей [16].

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), морфология пленок ZnO, полученных при различных параметрах синтеза, заметно отличается друг от друга. При температурах 350–425°C пленка состоит из агломератов частиц, имеющих форму, приближенную к сферической. При увеличении температуры синтеза диаметр частиц нелинейно изменяется от 67 до 118 нм. Наибольшая площадь покрытия наблюдается у пленки, синтезированной при 400°C (рис. 4в, 4е). При 450°C частицы, имеющие вытянутую форму с

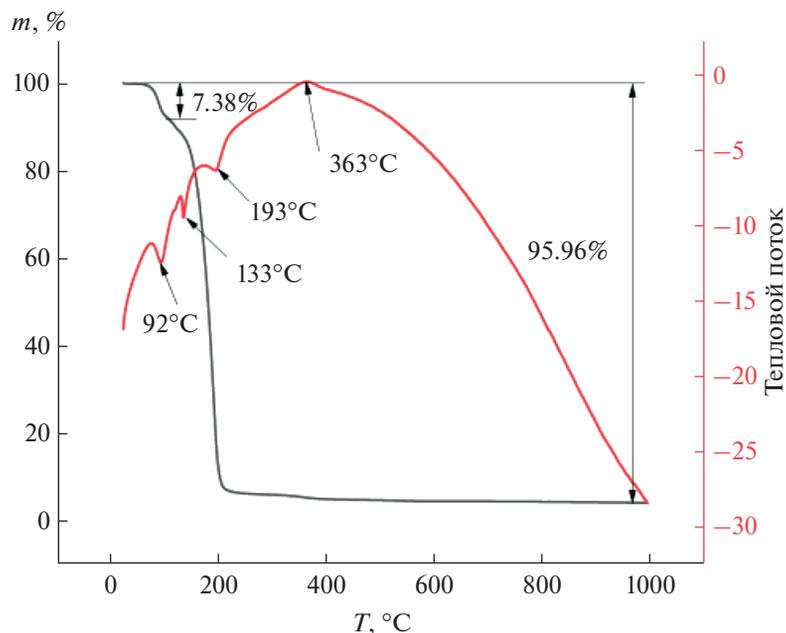


Рис. 2. ДСК/ТГА-термограмма ацетилацетоната цинка в потоке воздуха при температурах 20–1000°C.

длиной  $693 \pm 137$  нм и диаметром  $99 \pm 14$  нм, связаны между собой нанонитями с сечением  $22 \pm 5$  нм. Сплошность покрытия у этой пленки минимальная из полученных (рис. 4д). Существенное влияние на морфологию оказывает время напыления: пленка, полученная при температуре 400°C и времени напыления 30 мин, полностью состоит из сферических частиц с диаметром  $72 \pm 13$  нм (рис. 4в), а толщина такой пленки составляет  $123 \pm 36$  нм (рис. 5а). Пленка, полученная при той

же температуре с временем напыления 60 мин, содержит не только сферические, но и вытянутые частицы большего диаметра:  $88 \pm 18$  нм (рис. 4е), а толщина пленки увеличивается почти в два раза и составляет  $279 \pm 92$  нм (рис. 5б). Концентрация прекурсора также оказывает влияние на микроструктуру пленки. С увеличением концентрации ацетилацетоната цинка возрастает размер частиц и меняется сплошность покрытия (рис. 6). При  $c = 0.025$  М наночастицы размером  $44 \pm 9$  нм находятся далеко друг от друга и не образуют сплошную пленку. При  $c = 0.05$  М наночастицы с диаметром  $72 \pm 13$  нм образуют однородное сплошное покрытие, а при увеличении концентрации прекурсора до 0.075 М образуются крупные агломераты размером  $104 \pm 21$  нм и ухудшается сплошность пленки. Таким образом, малая концентрация прекурсора приводит к получению неоднородной по сплошности пленки, а большая — к агрегации частиц ZnO. В нашем случае оптимальной концентрацией прекурсора является  $c = 0.05$  М.

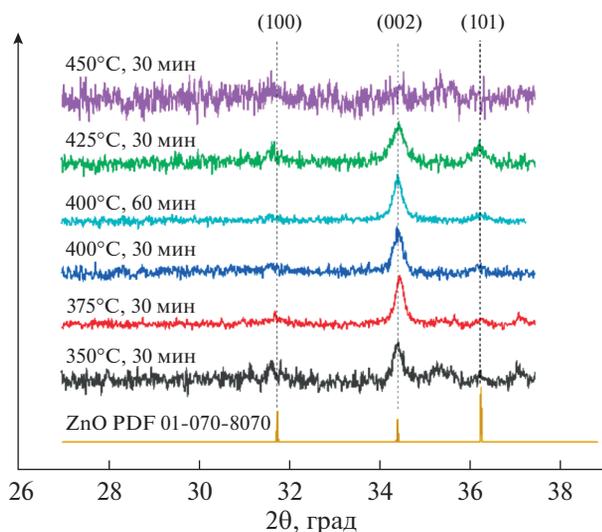
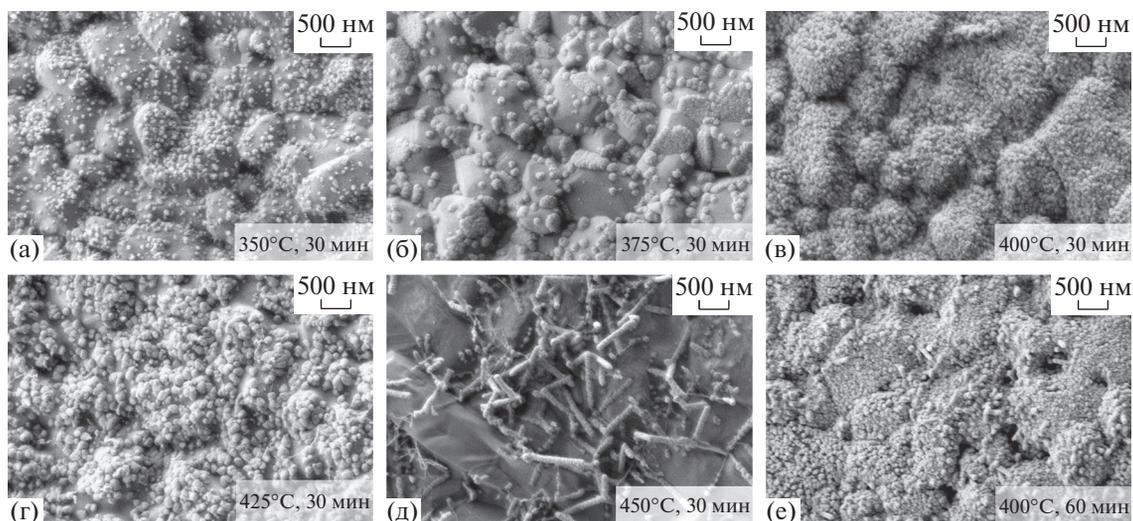


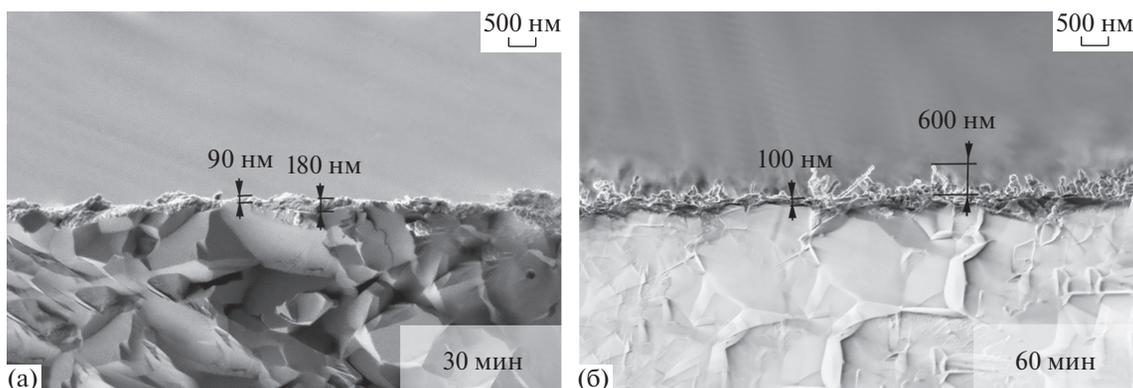
Рис. 3. Рентгенограммы пленок ZnO, полученных при различных температурах деструкции и времени напыления, на стеклянных подложках.

В табл. 1 обобщены данные по формам и размерам наночастиц ZnO. Таким образом, показано, что технологические параметры AACVD оказывают существенное влияние на дисперсность, форму частиц и сплошность получаемых покрытий. Для получения наиболее высокодисперсных и сплошных покрытий ZnO оптимальными условиями AACVD (по данным РЭМ) являются 400°C, 30 мин,  $c = 0.05$  М.

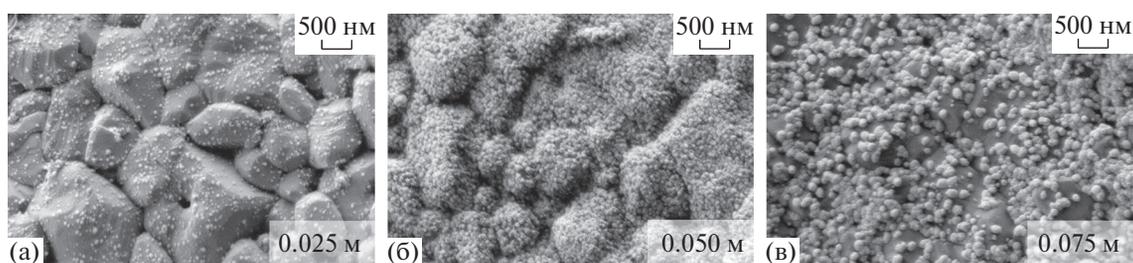
На рис. 7а представлены графики пропускания пленок на стеклянных подложках, получен-



**Рис. 4.** СЭМ-микрофотографии пленок ZnO, полученных из раствора с концентрацией 0.05 М при времени напыления 30 мин и температурах 350 (а), 375 (б), 400 (в), 425 (г), 450°C (д) и 60 мин при температуре 400°C (е).



**Рис. 5.** СЭМ-микрофотографии скола подложек  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с напыленными пленками ZnO, полученными при 400°C и времени напыления 30 (а) и 60 мин (б).



**Рис. 6.** СЭМ-микрофотографии пленок ZnO, полученных при 400°C и времени напыления 30 мин из раствора ацетил-ацетоната цинка с концентрацией 0.025 (а), 0.050 (б) и 0.075 М (в).

ных при разной температуре и времени напыления. Из полученных данных следует, что наибольшей величиной пропускания в видимом диапазоне (71–85%) обладают пленки с временем синтеза 30 мин. При увеличении времени синтеза

до 60 мин наблюдается уменьшение пропускания до 71%. Изгиб полосы пропускания в районе 320 нм указывает на край полосы поглощения стекла, а край полосы фундаментального поглощения пленок ZnO соответствует переходу электрона из ва-

**Таблица 1.** Форма и геометрические размеры частиц пленки ZnO, полученной методом AACVD при 350–450°C в токе азота

$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	Время напыления, мин	Концентрация прекурсора, М	Форма частиц	Размер частиц, нм
350	30	0.05	Сферическая	$67 \pm 18$
375	30	0.05	Сферическая	$118 \pm 19$
400	30	0.05	Сферическая	$72 \pm 13$
400	60	0.05	Сферическая и стержневидная	$88 \pm 18$
400	30	0.025	Сферическая	$44 \pm 9$
400	30	0.075	Сферическая	$104 \pm 21$
425	30	0.05	Сферическая	$111 \pm 22$
450	30	0.05	Вытянутые стержни, соединенные нанонитями	Диаметр стержней $99 \pm 14$ Длина стержней $693 \pm 137$ Диаметр нанонитей $22 \pm 5$

лентной зоны в зону проводимости, что можно использовать для расчета ширины запрещенной зоны. Ширину запрещенной зоны определяли двумя способами: с помощью построения графика Таука [40] и по первой производной зависимости пропускания от длины волны [41].

Величина пропускания пленки определяется толщиной, гладкостью поверхности и коэффициентом поглощения образца по формуле:

$$T = e^{(-ad)}, \quad (2)$$

где  $T$  – пропускание,  $a$  – коэффициент поглощения,  $d$  – толщина пленки. При прямом переходе коэффициент поглощения выражается формулой:

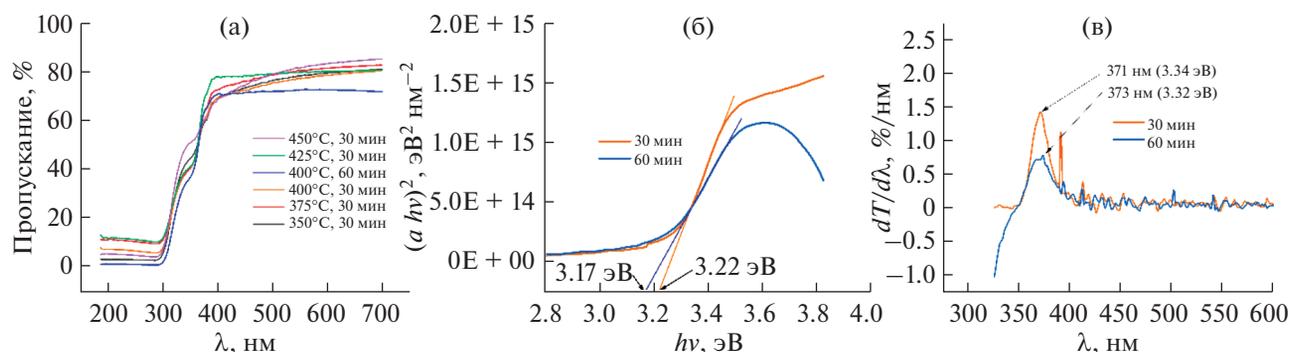
$$\alpha hv = A(hv - E_g)^2, \quad (3)$$

где  $A$  – постоянная,  $hv$  – энергия фотона,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны в оптическом диапазоне. На рис. 7б показаны графики зависимости

$(\alpha hv)^2$  от  $hv$ . Значения  $E_g$  пленок, рассчитанные по этому графику, составляют 3.22 (для образца с временем напыления 30 мин) и 3.17 эВ (60 мин).

Для расчета  $E_g$  вторым методом был построен график зависимости  $dT/d\lambda$  от длины волны для двух образцов пленок ZnO с временем напыления 30 и 60 мин (рис. 7в). Ширину запрещенной зоны вычисляли с использованием длины волны, соответствующей максимуму пика на графике (371 и 373 нм для 30 и 60 мин соответственно). Рассчитанная  $E_g$  для образцов также уменьшалась при увеличении времени напыления (3.34 и 3.32 эВ соответственно). Значения, полученные двумя методами, хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [41, 42]. Уменьшение ширины запрещенной зоны при увеличении времени напыления может быть связано с увеличением толщины пленки и размера кристаллитов.

Для образцов с условиями синтеза 400°C,  $c = 0.05$  М, 30 мин и 400°C,  $c = 0.05$  М, 60 мин по-



**Рис. 7.** УФ-спектры пропускания пленок ZnO, полученных при разных температурах и времени напыления, на стеклянных подложках (а), график Таука (б) и график первой производной пропускания от длины волны (в).

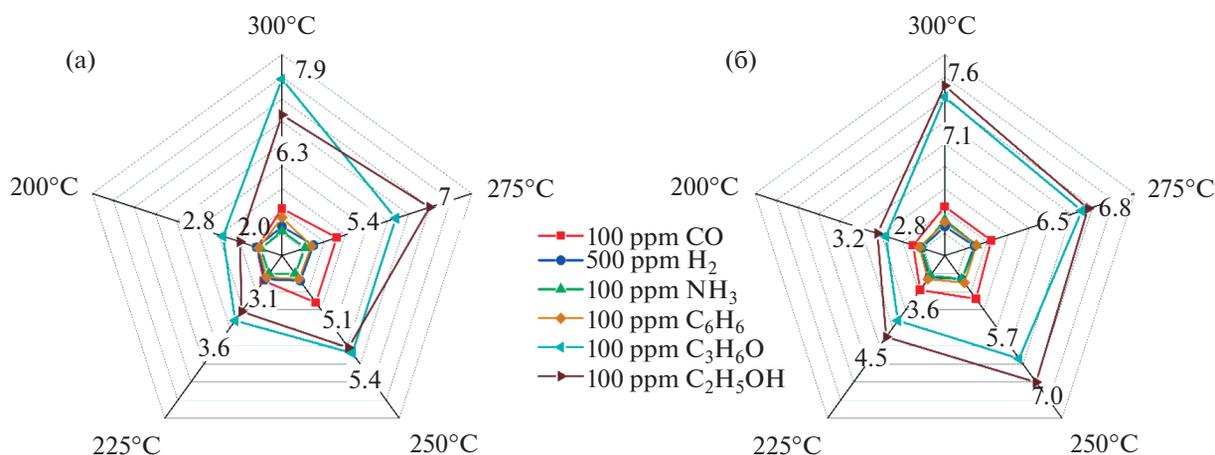


Рис. 8. Диаграммы селективности при различных температурах детектирования (200–300°C) пленок ZnO, полученных при 400°C с временем напыления 30 (а) и 60 мин (б).

дробно изучены газочувствительные свойства. Далее по тексту будут использованы обозначения Z30 и Z60 соответственно. На рис. 8 представлены диаграммы селективности с откликами полученных пленок ZnO на 100 ppm CO, NH<sub>3</sub>, бензола (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), ацетона (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O), этанола (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) и 500 ppm H<sub>2</sub> при рабочих температурах 200–300°C. Оба образца демонстрируют близкую селективность во всем интервале температур. Наибольший отклик наблюдается при температуре 300°C на ацетон (7.9 и 7.1) и этанол (6.3 и 7.6) для Z30 и Z60 соответственно. Для обоих образцов отклик на остальные аналиты почти в три раза меньше и не превышает 2.6 на CO, 1.7 на бензол, 1.5 на H<sub>2</sub> и 1.6 на NH<sub>3</sub> во всем температурном интервале.

На рис. 9 представлены отклики пленок ZnO при детектировании 4–100 ppm ацетона (а, б) и этанола (в, г) при рабочей температуре 300°C. Пленка ZnO, полученная при большем времени напыления (Z60), демонстрирует лучшие кинетические свойства. Время отклика ( $t_{90}$ ) на ацетон увеличивается от 11 до 20 с, а на этанол – от 7 до 17 с при увеличении концентрации аналита от 4 до 100 ppm. В то время как для образца, полученного при меньшем времени напыления (Z30),  $t_{90}$  ацетона составляет от 11 до 98 с, а этанола – от 14 до 72 с. Общим для всех образцов является тенденция к увеличению времени отклика с увеличением концентрации газа. Улучшение кинетики образца Z60 можно объяснить меньшей шириной запрещенной зоны по сравнению с образцом Z30. Зависимость отклика от концентрации хорошо описывается ( $R^2 \geq 99.6\%$ ) степенной функцией уравнения изотермы Фрейндлиха, что является типичным для материалов хеморезистивных газовых сенсоров [43, 44].

Пределы допустимых концентраций ацетона и этанола находятся на уровне 250–1000 ppm [45].

Таким образом, в выполненном исследовании тонкие пленки ZnO, полученные методом AACVD, показали высокий и воспроизводимый отклик на 4–100 ppm ацетона и этанола, что может быть успешно использовано для детектирования концентраций ниже ПДК, установленных международными и государственными организациями, а также для медицинских целей при неинвазивной диагностике заболеваний.

Механизм детектирования ZnO является классическим для полупроводников *n*-типа в составе хеморезистивных газовых сенсоров. В воздушной среде при повышенных температурах происходит адсорбция молекул кислорода на поверхности полупроводника, что приводит к изменению сопротивления материала. Электроны из зоны проводимости ZnO восстанавливают O<sub>2</sub> до ионной формы (при температуре 300°C, при которой зафиксирован наибольший отклик на ацетон и этанол, на поверхности преобладают ионы O<sup>-</sup>). Уравнение реакции этанола с O<sup>-</sup> можно описать следующим образом:



Этанол взаимодействует с адсорбированными атомами кислорода, количество электронов увеличивается, что приводит к уменьшению сопротивления. Аналогичные реакции происходят при замещении этанола ацетоном [46, 47].

Таким образом, показано, что при получении тонких пленок ZnO методом AACVD время напыления не оказывает существенного влияния на селективность и величину отклика. Тем не менее наблюдается существенное увеличение кинетических характеристик, что может быть связано с уменьшением ширины запрещенной зоны ZnO при увеличении времени напыления.

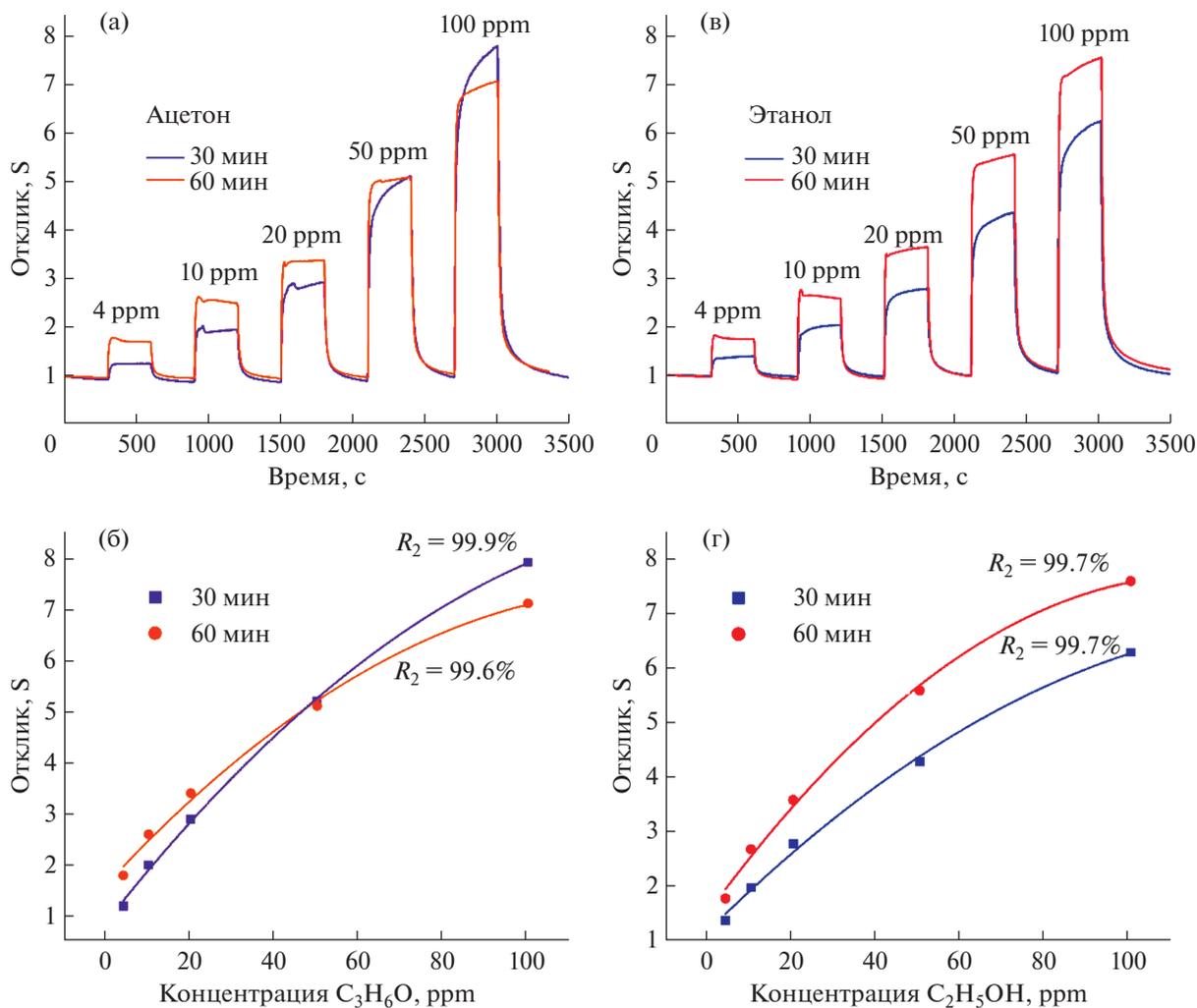


Рис. 9. Чувствительность пленок ZnO к 4–100 ppm ацетона (а) и этанола (в) и зависимость величины отклика от концентрации ацетона (б) и этанола (г) при температуре детектирования 300°C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом AACVD получены тонкие наноструктурированные пленки оксида цинка с применением в качестве исходного реагента раствора ацетилацетоната цинка в метаноле при различных параметрах синтеза (температура деградации 350–450°C, концентрация прекурсора 0.025–0.075 М, время напыления 30 и 60 мин) с последующей термической обработкой на воздухе при 350°C. Все полученные пленки имеют гексагональную кристаллическую структуру типа вюрцита. Показано, что при увеличении температуры синтеза наблюдаются существенные изменения в микроструктуре, дисперсности, а также сплошности самих покрытий. Наибольшей величиной пропускания обладают пленки с временем напыления 30 мин по сравнению с пленками, где время напыления было в 2 раза больше. Установлено, что ширина запрещенной зоны при увели-

чении времени напыления уменьшается с 3.22 до 3.17 эВ (по методу Таука) и с 3.34 до 3.32 эВ (по первой производной). Пленки оксида цинка были апробированы в качестве газочувствительных материалов в составе хеморезистивного датчика. В обоих случаях для покрытий характерен повышенный селективный отклик на ацетон и этанол (4–100 ppm) при 300°C. Отмечено, что образец оксида цинка, полученный при напылении в течение 60 мин, показал лучшие кинетические характеристики, чем образец с меньшим временем напыления.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование газочувствительных свойств выполнено при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации (МК-2276.2022.1.3). Разработка методов синтеза полупроводниковых рецепторных оксидных наноматериалов выполнена при финансо-

вой поддержке Минобрнауки России в рамках государственных заданий ИОНХ РАН. Изучение микроструктуры и фазового состава образцов выполнено с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma T.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2021. V. 121. P. 105413. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105413>
2. *Huang L., Han D., Chen Z. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2015. V. 54. № 4. <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.04DJ07>
3. *Kaushik V.K., Mukherjee C., Sen P.K.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. № 17. P. 15156. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9657-0>
4. *Xu F., Ho H.P.* // Micromachines. 2017. V. 8. № 11. <https://doi.org/10.3390/mi8110333>
5. *Ji H., Zeng W., Li Y.* // Nanoscale. 2019. V. 11. № 47. P. 22664. <https://doi.org/10.1039/c9nr07699a>
6. *Sánchez-Martín S., Olaizola S.M., Castaño E. et al.* // RSC Adv. 2021. V. 11. № 30. P. 18493. <https://doi.org/10.1039/d1ra03251h>
7. *Siddheswaran R., Netrvalová M., Savková J. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 636. P. 85. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.142>
8. *Wisł G., Virt I., Sagan P. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. № 1. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2033-9>
9. *Wu T.Y., Huang Y.S., Hu S.Y. et al.* // Solid State Commun. 2016. V. 237–238. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.03.015>
10. *Khan M.I., Bhatti K.A., Qindeel R. et al.* // Results Phys. 2017. V. 7. P. 651. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.12.029>
11. *Edinger S., Bansal N., Bauch M. et al.* // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 14. P. 8591. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1084-8>
12. *Cho S.W., Ahn C.H., Yun M.G. et al.* // Thin Solid Films. 2014. V. 562. P. 597. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.04.003>
13. *Lee C.H., Choi M.S.* // Thin Solid Films. 2016. V. 605. P. 157. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.050>
14. *Claros M., Setka M., Jimenez Y.P. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 3. P. 1. <https://doi.org/10.3390/nano10030471>
15. *Bhachu D.S., Sankar G., Parkin I.P.* // Chem. Mater. 2012. V. 24. № 24. P. 4704. <https://doi.org/10.1021/cm302913b>
16. *Potter D.B., Parkin I.P., Carmalt C.J.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 58. P. 33164. <https://doi.org/10.1039/C8RA06417B>
17. *Knapp C.E., Carmalt C.J.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 4. P. 1036. <https://doi.org/10.1039/c5cs00651a>
18. *Iram S., Mahmood A., Ehsan M.F. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 11. P. 1. <https://doi.org/10.3390/nano11112817>
19. *Shukla A., Kaushik V.K., Prasher D.* // Electron. Mater. Lett. 2014. V. 10. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1007/s13391-013-3039-9>
20. *Qin X.J., Zhao L., Shao G.J. et al.* // Thin Solid Films. 2013. V. 542. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.07.002>
21. *Navarrete E., Bittencourt C., Umek P. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 19. P. 5181. <https://doi.org/10.1039/c8tc00571k>
22. *Saidi T., Palmowski D., Babicz-Kiewlicz S. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2018. V. 273. P. 1719. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.098>
23. *Tomić M., Gràcia I., Salleras M. et al.* // Proc. 2018 12th Spanish Conf. Electron Devices, CDE 2018 2018. <https://doi.org/10.1109/CDE.2018.8597067>
24. *Navarrete E., Bittencourt C., Umek P. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 812. P. 152156. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152156>
25. *Navarrete E., Bittencourt C., Noirfalise X. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2019. V. 298. № July. P. 126868. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126868>
26. *Ding J., Chen S., Han N. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. P. 15152. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.051>
27. *Vallejos S., Pizúrová N., Čechal J. et al.* // J. Vis. Exp. 2017. V. 2017. № 127. P. 1. <https://doi.org/10.3791/56127>
28. *Vallejos S., Gracia I., Figueras E. et al.* // Spanish Conf. Electron Devices, CDE 2017. P. 1. <https://doi.org/10.1109/CDE.2017.7905206>
29. *Vallejos S., Pizúrová N., Gràcia I. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 48. P. 33335. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12992>
30. *Yang D., Gopal R.A., Lkhagva T. et al.* // Meas. Sci. Technol. 2021. V. 32. № 10. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/ac03e3>
31. *Baldini C., Billeci L., Sansone F. et al.* // Biosensors. 2020. V. 10. № 8. P. 1. <https://doi.org/10.3390/bios10080084>
32. *Wilson A.D.* // Metabolites. 2015. V. 5. № 1. P. 140. <https://doi.org/10.3390/metabo5010140>
33. *Ganeev A.A., Gubal A.R., Lukyanov G.N. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 9. P. 904. <https://doi.org/10.1070/rcr4831>
34. *Licht J.C., Grasmann H.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 24. P. 1. <https://doi.org/10.3390/ijms21249416>
35. *Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.* // Nat. Methods. 2012. V. 9. № 7. P. 671. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>

36. *Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Talanta*. 2021. V. 221. № July. 2020. P. 121455. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>
37. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 868. P. 159090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159090>
38. *Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 6. P. 7756. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>
39. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. P. 154957. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
40. *Caglar M., Ilican S., Caglar Y.* // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. № 17. P. 5023. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.037>
41. *Wang M., Zhu Y., Luo Q. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 566. № July. P. 150750. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150750>
42. *Sáenz-Trevizo A., Amézaga-Madrid P., Pizá-Ruiz P. et al.* // *Mater. Res.* 2016. V. 19. P. 33. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0612>
43. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 589. № December. 2021. P. 152974. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152974>
44. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B.* 2021. V. 271. P. 115233. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115233>
45. NOISH. Documentation for Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations (IDLHs)-7783064. National Institute Occupational Safety Health. 1996. <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/7783064.html>
46. *Tang H., Yan M., Zhang H. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2006. V. 114. № 2. P. 910. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.08.010>
47. *Deng Y.* // *Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing*. Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1>